VISIT…

LANZAROTE
Caliente.COM


ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
Г. И. ГЕСС

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

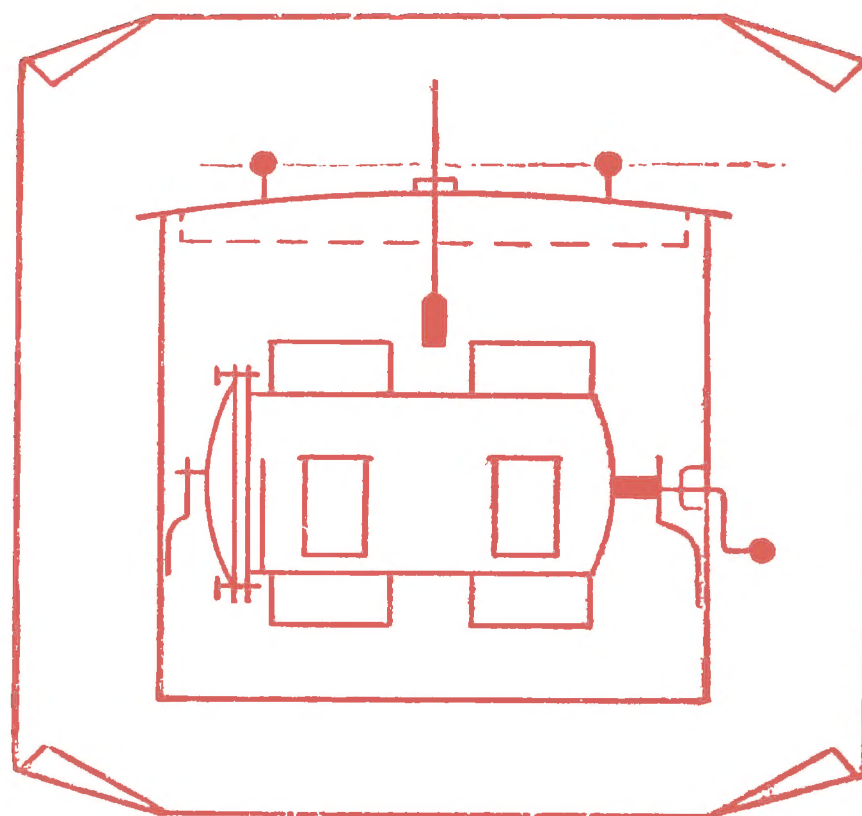
КЛАССИКИ НАУКИ



Г. И. ГЕСС

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

РЕДАКЦИЯ И СТАТЬЯ
А. Ф. КАПУСТИНСКОГО



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
1958

СЕРИЯ «КЛАССИКИ НАУКИ»

Основана академиком *С. И. Вавиловым*

Редакционная коллегия: академик *И. Г. Петровский* (председатель), академик *К. М. Быков*, академик *Б. А. Казанский*, академик *Н. Н. Андреев*, академик *Д. И. Щербаков*, академик *П. Ф. Юдин*, член-корреспондент АН СССР *Б. Н. Делоне*, член-корреспондент АН СССР *Х. С. Коштоянц*, член-корреспондент АН СССР *А. М. Самарин*, профессор *Д. М. Лебедев*, профессор *Н. А. Фигуровский*, кандидат философских наук *И. В. Кузнецов* (заместитель председателя)


ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
* Г. И. ГЕСС *



ГЕРМАН ИВАНОВИЧ
ГЕСС

ЗАМЕТКА О ПРИМЕНЕНИИ ГОРЯЧЕГО ВОЗДУХА ДЛЯ ПИТАНИЯ ДОМЕННЫХ ПЕЧЕЙ [1]

[Доложено 15 апреля 1836 г.]*

Существует мало практических вопросов, которые с бо́льшим основанием привлекали бы к себе внимание ученых, чем тот, о котором говорится в предлагаемой заметке. Ввиду того, что в мои намерения не входит давать здесь исторический обзор всего, что было сделано в этой области, я ограничусь лишь напоминанием о том, что это изобретение вызвало в свое время ряд возражений, на первый взгляд казалось бы, весьма обоснованных. С другой стороны, даже тем, кто на основании сравнительных экспериментов считали это изобретение не вызывающим сомнений, не только не удалось еще доказать полную достоверность результатов своих экспериментов, но они даже признаются в том, что не могут объяснить причины уменьшения расхода топлива и повышения температуры доменных печей, питаемых предварительно нагретым воздухом. Между тем очевидно, что на крупных промышленных предприятиях особенно важно

* Относительно примечаний к настоящей книге следует заметить, что примечания самого Гесса в тексте отмечены: [Гесс], редакционные же: [*Ред.*] Так как в книге везде сохранены формульные обозначения времен первой половины прошлого века, вниманию читателя прежде всего рекомендуется примечание [2].

После названия статьи Гесс имел обыкновение помещать дату доклада на Конференции Санкт-Петербургской Академии наук, членом которой он был избран еще до начала своих термохимических исследований.— [*Ред.*].

руководствоваться теорией; это помогает избежать дорогостоящих и часто бесполезных опытов, которые наносят ущерб коммерческой стороне дела. Все эти соображения и заставляют меня обратить внимание ученых на первопричину рассматриваемого вопроса.

В феврале 1834 г. я имел честь доложить этому собранию работу «О количестве тепла, выделяемого при химических соединениях» (I часть). В этом докладе я ссылался на работы Лавуазье, Лапласа, заметку г-на Велтера и позднейшие исследования г-на Депре [3]. Все эти авторы сходятся на том, что одно и то же количество кислорода выделяет при соединении с различными веществами одинаковое количество тепла; иными словами, количества тепла, выделяемые при сжигании различных веществ, находятся между собой в постоянных соотношениях, подобно атомным весам самих веществ. Я также привел мнения г. г. Дюлонга [4] и Пти [5] и все другие доводы, которые, как мне кажется, говорят против утверждений г-на Депре. Наконец, я закончил свой доклад описанием тех опытов, которые я провел с целью выяснить этот вопрос и которые имеют целью доказать, что количества тепла, выделяемые при химических соединениях, не постоянны.

Нетрудно заметить связь этих исследований с трактуемым здесь вопросом. Существуют два объяснения сущности теплоты. Одно из них предполагает существование особого вида материи, тогда как другое представляет тепловые явления как колебания эфира, наподобие волновой теории света. Первая из этих гипотез могла бы считаться правильной, если бы было доказано, что соединение теплорода с весомыми веществами происходит в определенных отношениях. Применяя эту гипотезу к явлениям, имеющим место в доменных печах, мы видим, что, поскольку одинаковые количества весомых элементов могут выделить лишь одинаковое количество тепла, предварительное согревание воздуха в специальном аппарате не может дать никакого преимущества, так как вся теплота, выделяемая данным топливом, не может передаваться воздуху, так что неизбежно получается потеря тепла. В лучшем случае можно было бы

получить небольшую выгоду от нагревания воздуха, используя для этого теплоту, выделяемую колошником домны.

С точки зрения теории колебаний, дело обстоит совершенно иначе. Представим себе молекулу, колеблющуюся с определенной скоростью; ясно, что, если мы добавим новый импульс к тому, которым она уже обладает, то в результате будет иметь место ускорение движения и большая интенсивность колебаний. Если же, наоборот, мы не сообщим этой молекуле нового импульса до тех пор, пока движение, которым молекула уже обладает, или не прекратится полностью, или по крайней мере значительно не уменьшится, то очевидно, что интенсивность движения, которая будет ей сообщена и которая является только результатом этого последнего импульса, не сможет быть равной интенсивности, отвечающей первому случаю. Но, каким бы способом не осуществлялось выделение тепла и его измерение, ясно, что, беря в каждом опыте одни и те же вещества и в одинаковых условиях, мы должны получать согласные между собой результаты. Когда производится соединение двух видов весомой материи, то соотношения, в которых они взаимодействуют, постоянны и не зависят от интенсивности самого процесса соединения. Но, для случая выделения тепла, влияние интенсивности действия собственно и является тем основным моментом, к которому сводится весь вопрос.

В своих опытах я пользовался ледяным калориметром. Так, например, я поглощал сухой хлористоводородный газ водой. При этом я изменял скорость взаимодействия, чтобы получить различную интенсивность процесса. Для одного и того же количества газа соотношение продолжительности опытов равно 60′ к 25′, отношение выделенных количеств тепла получалось равным 150 к 169. Подобные результаты я получал несколько раз, причем нужно отметить, что в случае, когда взаимодействие протекало с наибольшей скоростью, наблюдалась потеря тепла, тогда как при медленном взаимодействии знак калориметрической ошибки изменялся на обратный. Отсюда ясно, что все возможные ошибки приводят к уменьшению, а не к увеличению числа, выражающего разность.

Если бы полученные мною данные были подтверждены каким-нибудь опытным исследователем, то это не только подвело бы твердую базу под теорию колебаний, но и установило бы как непреложный факт, имеющий первостепенное практическое значение, — преимущество применения подогретого воздуха для поддержания горения в доменных печах.



ЗАМЕТКА О ВЫДЕЛЕНИИ ТЕПЛА В КРАТНЫХ ОТНОШЕНИЯХ [6]

[Доложено 1 марта 1839 г.]

Заглавие этой заметки, раскрывающее ее содержание, освобождает меня от написания введения. Я ограничусь тем, что изложу систему опытов, которые привели меня к этому [т. е. сформулированному в заглавии.— *Ред.*] заключению. Я пользовался серной кислотой различной концентрации, причем сдержание воды колебалось от 1 до 6 атомов на один атом кислоты, и наблюдал повышение температуры при смешивании вышеупомянутой кислоты с избытком воды. Затем, когда я отнес количество выделившейся теплоты к одному и тому же количеству безводной серной кислоты, то нашел, что числа, выражающие относительные количества выделившейся теплоты, были кратными друг другу или близкими к кратным.

Вот один пример [7].

Количество теплоты, приходящейся на 1 атом безводной серной кислоты	Найдено	Вычислено	Множитель	Разность
$\dot{H}^6\dddot{S}$	43,8	43,8	2	—
$\dot{H}^4\dddot{S}$	67,2	65,7	3	1
$\dot{H}^3\dddot{S}$	93,5	87,6	4	1
$\dot{H}^2\dddot{S}$	132,6	131,4	6	2
$\dot{H}\dddot{S}$	222,5	217,8	10	4

Нетрудно убедиться, что найденные кратные отношения имеют большое сходство с кратными отношениями, известными для весовых отношений веществ. Во всяком случае количества выделяющейся теплоты доказывают, что существует более чем три определенных соединения серной кислоты с водой. С одной стороны, мы знаем, что первый атом воды удерживается с бо́льшей силой, чем второй, второй же атом — с бо́льшей силой, чем последующие [8]; приведенные выше цифры показывают, что чем прочнее образующиеся соединения, тем больше выделяется тепла. Это позволяет надеяться, что точные измерения количеств тепла дадут нам относительную меру сродства и приведут нас к раскрытию его законов. Хотя описываемый мною опыт является пока единственным, результаты которого получены с достаточной точностью, однако я имею результаты и других опытов с приблизительно такой же точностью.

Непременный Секретарь Академии г-н Фусс и профессор Якоби [9] присутствовали при выполнении одной серии опытов и разрешили мне сослаться на них, как на свидетелей, могущих удостоверить правильность описанных в данной статье фактов.

В настоящее время я занят тем, чтобы распространить эти опыты на другие вещества и установить, существует ли тепловой эквивалент или нет, во всех соединениях аналогичного состава. Статья, над которой я работаю, будет содержать все необходимые подробности.



ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ [10]

[Доложено 27 марта 1840 г.]

1) Выделение теплоты, которое сопровождает каждое химическое соединение, на протяжении длительного времени привлекало внимание ученых. Среди исследователей, работавших в этой области знания, мы находим имена Крауфорда [11] (Crawford), Лавуазье [12], Дальтона [13], Дэви [14], Рихтера [15], Дюлонга и многих других. Однако до сих пор все успехи в этой области свелись лишь к познанию нескольких разрозненных фактов. Поэтому я приступаю сейчас к этому вопросу, рассчитывая на снисходительность читателя.

2) Год тому назад я опубликовал заметку, целью которой было установить следующий закон: *когда два вещества соединяются между собой в нескольких соотношениях, то количества теплоты, выделяющейся при образовании каждого из этих соединений, находятся между собой в кратных отношениях.* Я хочу прежде всего изложить методы, посредством которых я пришел к этому выводу, и приемы, использованные мною для подтверждения их.

3) Я начал с того, что стал смешивать серную кислоту и воду в определенных соотношениях. В виду того, что обычную серную кислоту ($\dot{H}\ddot{S}$) безопасно разбавлять только в случае добавления воды в количестве, необходимом для приготовления двугидрата ($\dot{H}^2\ddot{S}$), я вынужден был прибегнуть к косвенному методу. Прежде всего я

определил, до какого предела должна быть разведена кислота, чтобы последующее прибавление воды уже не вызывало заметного повышения температуры. Я пользовался термометром Коллардо с делениями на стекле, позволяющим определять температуру с точностью до десятых градуса.

Найдя нужный предел, я с помощью таблиц Паркса * определил количество воды, которое необходимо прибавить, чтобы довести до такой плотности серную кислоту, содержащую 1, 2, 3, 4, 5 атомов воды.

Я приготовил с этой целью, пользуясь теми же таблицами, определенное количество этих кислот различной степени гидратации. Затем я смешал в стеклянном сосуде порцию одного из этих растворов с требуемым количеством воды. Обе жидкости до смешения имели в точности одну и ту же температуру, что легко достигалось хранением их в одинаковых условиях в течение ночи. После смешения этих жидкостей, термометр показывал температуру раствора. В виду того, что масса жидкости, так же как и повышение температуры были известны, мы имели возможность вычислить количество теплоты, выделившейся при образовании соединения.

Для сравнения результатов многих опытов, требовалось ввести единицу. За таковую я принял некоторое количество безводной серной кислоты [16].

Итак, предположим, что опыт производился с кислотой $\dot{\bar{\mathrm{H}}}^{3}\dddot{\mathrm{S}}$. Поскольку количество этой последней было известно, то известно также и содержащееся в нем количество безводной серной кислоты, например, 4 части. Тогда экспериментально полученное количество тепла, разделенное на 4, покажет нам, сколько весовых частей может быть нагрето на 1 градус одной частью безводной кислоты.

Термометр, которым я пользовался, имел стоградусную шкалу. Все приведенные ниже данные относятся только в такому термометру. Вес взятых для опыта веществ безразличен, поэтому результаты

---

* См. Parkes. Chemical Essays. T. I, p. 504.— [Гесс].

можно отнести к любому весу. Таким образом и были получены числа, опубликованные мною в прошлом году, именно:

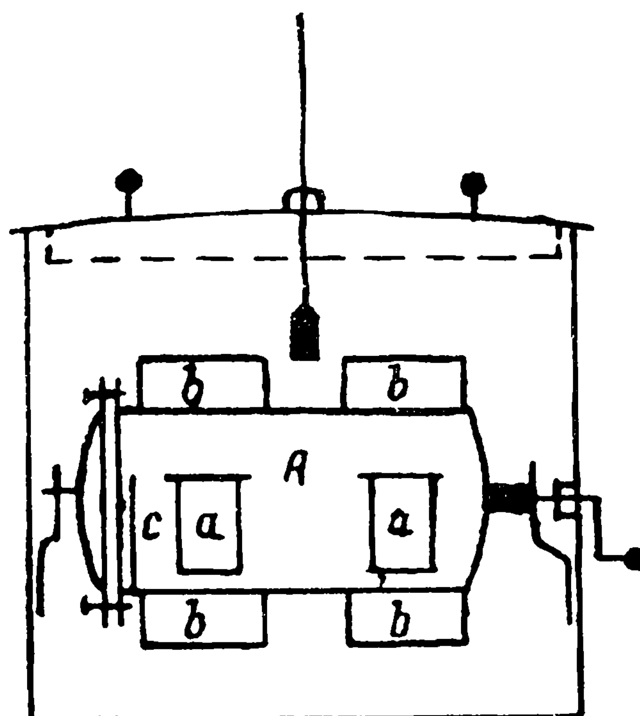
Кислота	Количество единиц выделившегося тепла	Множители
$\dot{H}^6\dddot{S}$	43,8	2
$\dot{H}^4\dddot{S}$	67,2	3
$\dot{H}^3\dddot{S}$	93,5	4
$\dot{H}^2\dddot{S}$	132,6	6
$\dot{H}\dddot{S}$	227,5	10

4) Эти числа не вполне точны, ибо помимо того, что на них неизбежно влиял способ проведения опыта, я не вводил поправок на теплоемкость растворов серной кислоты и принимал их практически равными теплоемкости воды. Однако такое допущение является неточным. Если ввести поправки на теплоемкость жидкости, то приблизительно мы получим [17]

$\dot{H}^6\dddot{S}$	39,4
$\dot{H}^4\dddot{S}$	60,4
$\dot{H}^3\dddot{S}$	84,1
$\dot{H}^2\dddot{S}$	119,34
$\dot{H}\dddot{S}$	204,75

5) Эти опыты были повторены, но уже по другому методу. На рисунке показан медный калориметр. Он состоит из сосуда для воды. Внутри находится цилиндр *A*, снабженный, так же как и его крышка, выступом. Края цилиндра и крышки хорошо пришлифованы и крепятся друг с другом при помощи восьми болтов. Снаружи цилиндр снабжен медными пластинками *b*, которые служат мешалками. Между ними оставлено пространство, чтобы не повредить термометр, проходящий через крышку наружного сосуда. Цилиндр *A* лежит своей осью на двух опорах и соединен с одной стороны с ручкой. Ручка, в свою очередь, укреплена на стенке внешнего сосуда и может

быть легко снята, что позволяет вынуть цилиндр *A* из сосуда. Выполнение опыта следующее: после того, как цилиндр вынут из сосуда, его помещают на деревянную подставку, снабженную хорошо соответствующей ему выемкой. После этого с цилиндра снимают крышку, и тогда внутри обнаруживается почти вровень с краем заслонка *c*, которая по высоте доходит почти до половины цилиндра. После



этого в цилиндр ставят медный или стеклянный сосуд [18] и вливают в него ту жидкость, которая имеет меньший объем. Другую жидкость вливают непосредственно в цилиндр. После этого цилиндр закрывается крышкой. Для того, чтобы лучше осуществить сочленение, я сначала клал между крышкой и цилиндром свинцовую прокладку; позже я пользовался для этой цели каучуковой прокладкой. После того, как цилиндр плотно закрыт, его вместе с крышкой наружного сосуда и термометром ставят на свои места. Затем, отметив температуру всего аппарата, повертывают ручку; тогда сосуд, содержащий одну из жидкостей, опрокидывается, жидкости смешиваются, и термометр показывает повышение температуры всей массы. Наблюдения за показаниями термометра ведут до тех пор, пока температура не начнет падать. Каждый легко поймет необходимость небольших изменений в методике проведения опыта в определенных случаях, как, например, если одно из двух веществ твердое. Ко всему изложенному я только добавлю, что для устранения источников

ошибок, наружный медный сосуд был обернут оболочкой из картона и что при проведении первого опыта температура воды, наполнявшей прибор, была на два градуса ниже температуры окружающего воздуха. Предварительный опыт всегда приблизительно указывал, какова должна быть начальная температура прибора.

6) Весь аппарат вместе с упомянутой свинцовой прокладкой, с поправкой на теплоемкость, был эквивалентен 309 частям воды. Без прокладки аппарат весил 3158,1 г. При условии, что теплоемкость меди равна 0,0949, это эквивалентно 299,7 г воды. Кроме того, в аппарате имелось 7500 г воды. Ниже приводим опыты, послужившие для определения количеств тепла, выделенных при растворении серной кислоты.

7) Аппарат, заполненный водой 7809,7
Стеклянные сосуды 100 г × 0,19 19
Кислота ($\dot{H}\ddot{S}$) 266,4
Вода 48,0

314,4 ($\dot{H}^2\ddot{S}$) × 0,474 149,9

Вся масса[19] . . 7978,6

Повышение температуры = 2,1°
Это дает[20] 77,17

8) Аппарат, заполненный водой 7809,7
Стеклянные сосуды 100 г × 0,19
Кислота ($\dot{H}\ddot{S}$) 370
Вода 71

441 × 0,474 209,03
210,3

Вся масса 8039,0

Повышение температуры = 2,9°
Это дает 77,33

NB: В тех случаях, когда на это специально не указывается, число, выражающее теплоемкость, определено непосредственным опытом.

9) Аппарат, заполненный водой 7809,7
Стеклянные сосуды 150 г $\times$ 0,19 28,5
Кислота ($\dot{H}\ddot{S}$) 185
Вода 71
256 ($\dot{H}^3\ddot{S}$) $\times$ 0,5 128,0
Всего. 7965,2
Повышение температуры = 2,2°
Эти числа дают 116,7

NB: Теплоемкость кислоты ($\dot{H}^3\ddot{S}$) не есть результат прямого опыта, а оценена приблизительно.

10) Аппарат, заполненный водой 7809,7
Стеклянные сосуды 150 г $\times$ 0,19 28,5
Кислота ($\dot{H}^2\ddot{S}$) . . . . 528 г
Вода 85
613,2 $\times$ 0,5 306,6
8144,8
Повышение температуры = 1,7°
Эти числа дают . . . . 38,56.

11) Я пытался также определить выделение теплоты, производимое безводной кислотой. Для этого она была заключена в стеклянной трубке и взвешена вместе с ней. Вследствие малого количества кислоты, которым я располагал, я не мог воспользоваться всем калориметром, а взял только внутренний цилиндр, тщательно обернув его непроводящей оболочкой; затем я хорошо закрыл и встряхнул цилиндр, и соединение произошло; сразу после этого я открыл цилиндр, чтоб ввести в него термометр и измерить температуру. Количество

тепла, образовавшееся в месте контакта, было столь значительно, что трубка разлеталась вдребезги; поэтому потребовалось приложить большое старание, чтобы не потерять даже малейшего осколка стекла. После того, как все осколки стекла были собраны, вымыты и взвешены, то́, чего недоставало сравнительно с предыдущим весом, позволяло найти количество взятой безводной серной кислоты. Оно составляло 15,92 г. Однако этот путь определения количества серной кислоты, казалось, мог легко привести к ошибкам, и полученная путем смешения кислота была слишком сильно разбавлена, чтобы ее крепость могла быть определена ареометром; поэтому с помощью совершенно нейтрального раствора хлористого бария я разложил определенное количество кислоты, взятой из смеси, и погрузил в нее взвешенный кусок мрамора, как указывает Рунге [21] для соляной кислоты. Этот способ определил количество безводной кислоты в 16 г.

Стекло	5,26	С поправкой на теплоемкость
Цилиндр	93.47	
Кислота	15,97	
Вода	700,00	
	814,70	

Повышение температуры = 10°.

Полученный результат не подвергался другим исправлениям, так как теплоемкость смеси не отличалась заметно от теплоемкости воды.

Эти числа .... 510,1.

12) Из §§ 7 и 8 следует, что атом воды, присоединенный к $\dot{H}\ddot{S}$, выделяет 77,17 и 77,33 тепла. § 9 дает нам 116,7 на 2 атома воды; из этого количества две трети = 77,8 приходятся на первый атом, 38,9 — на второй атом. Наконец, § 10 для того же атома воды прямо дает нам 38,56. Если мы присоединим к этому результат § 11 и те

результаты, которые были упомянуты выше [§ 4], то получим следующий ряд [22]:

Состав	Выделившееся тепло	Множители
$\dddot{S}+\dot{\bar{H}}$	310,4	8
$\dot{\bar{H}}\dddot{S}+\dot{\bar{H}}$	77,86	2
$\dot{\bar{H}}^2\dddot{S}+\dot{\bar{H}}$	38,9	1
$\dot{\bar{H}}^3\dddot{S}+3\dot{\bar{H}}$	38,9	
$\dot{\bar{H}}^6\dddot{S}+x\dot{\bar{H}}$	38,9	
	504,96	

Согласно этим данным, при смешении с избытком воды должно получиться:

$\dddot{S}$	504,96
$\dot{\bar{H}}\dddot{S}$ [23]	194,5
$\dot{\bar{H}}^2\dddot{S}$	116,7
$\dot{\bar{H}}^3\dddot{S}$	77,8
$\dot{\bar{H}}^6\dddot{S}$	38,9

Согласие между этими числами таково, что они полностью подтверждают закон кратных отношений для выделяющихся количеств теплорода. Что касается абсолютных значений этих чисел, то ясно, что они не достигают той точности, на которую можно надеяться в будущем. В настоящее время я считаю более важным попытаться установить основные законы этой области знания, нежели заниматься вопросом, какое число, 38,9 или 39,0, следует принять за единицу [24].

13) Когда образуется какое-либо химическое соединение, то при этом всегда выделяется одно и тоже количество тепла независимо от того, происходит ли образование этого соединения непосредственно или же косвенным путем и в несколько приемов.

Опыт был выполнен с жидким аммиаком [водным раствором аммиака.— *Ред.*].

14) Аппарат, заполненный водой 7809,7
Стеклянный сосуд 100 × 0,19 19,0
Кислота ($\text{Ħ}^{3}\ddot{\text{S}}$) 92,5
Аммиак (плотностью 0,935) 280,5

373,0 × 0,828 308,8

8137,5

Повышение температуры = 5,44°
В другом опыте . . . . . 5,6°

Среднее 5,52
Эти числа дают 595,8

15) Аппарат, заполненный водой 7809,7
Стеклянный сосуд 100 × 0,19 19,0
Кислота ($\text{Ħ}^{6}\ddot{\text{S}}$) 88
Аммиак 233,75

321,7 × 0,76 244,5

8073,2

Повышение температуры = 3,92°
Эти числа дают 518,9

16) Аппарат, заполненный водой 7809,7
Стеклянный сосуд 19,0
Кислота ($\dot{\text{Ħ}}^{3}\ddot{\text{S}}$) 81,5
Аммиак 187,0

268,5 × 0,77 206,7

8035,4

Повышение температуры = 2,9°
Это дает 480,5

17) Аппарат, заполненный водой 7809,7
Стеклянный сосуд 19,0
Кислота ($\dot{H}^6\ddot{S}$) 70,5
Аммиак 93,5

164 × 0,786 128,9

7957,6

Повышение температуры = 1,7°
Это дает 446,2

18) Поскольку опыт не был пока еще осуществлен с безводной кислотой, возьмем за исходную точку обыкновенную гидратированную кислоту $\dot{H}\ddot{S}$ и прибавим к каждому из последних результатов количество тепла, выделяемое при соединении кислоты с водой; тогда получим те количества теплоты, которые должны выделяться при насыщении одной части кислоты ($\ddot{S}$) аммиаком.

Кислота	Количество теплоты, выделенное		Сумма
	аммиаком	водой	
$\dot{H}\ddot{S}$	595,8	—	595,8
$\dot{H}^2\ddot{S}$	518,9	77,8	596,7
$\dot{H}^3\ddot{S}$	480,5	116,7	597,2
$\dot{H}^6\ddot{S}$	446,2	155,6	601,8
		Среднее	597.9

19) Так как безводная кислота выделяет всего 510,1, то для определения количества тепла, которое она выделяет для того, чтобы стать $\dot{H}^6\ddot{S}$, нужно из этого числа вычесть 38,9. Тогда сумма тепла, выделяемого безводной кислотой, при соединении с водным раствором аммиака, равна 1069,1.

ОПЫТЫ С ЕДКИМ КАЛИ

20) Я пытался ставить такие же опыты, пользуясь раствором едкого кали. Прошло много времени, прежде чем я получил согласующиеся числа; только путем сопоставления различных опытов я стал, наконец, на правильный путь. Едкое кали, так же как и серная кислота, соединяется с водой в нескольких пропорциях, так что, если применять одно и то же количество едкого кали в растворенном состоянии при разных плотностях, то получатся разные результаты. Поэтому нужно было пользоваться достаточно разведенными растворами, которые при добавлении к ним воды не выделяли бы больше тепла. Ввиду того, что масса воды, с которой надо было иметь дело, была слишком велика, чтобы проводить опыт в калориметре, я воспользовался методом смешения. Сосуд, в котором я производил смешение, представлял собой бутыль почти шарообразной формы, емкостью в один литр. Ее вес 290 г; при пересчете на теплоемкость стекла это эквивалентно 55 г воды. В сосуд наливалась вода, к которой прибавлялось столько раствора едкого кали, сколько его требовалось для насыщения определенного количества кислоты. Температура жидкости фиксировалась после прибавления щелочи, а после прибавления кислоты наблюдалось повышение температуры. Был измерен объем этих жидкостей. После того, как температура смеси стала равной обычной температуре воздуха в комнате, производилось определение плотности смеси; плотность, будучи умножена на объем, давала вес жидкости. Удельная теплоемкость последней была определена экспериментальным путем и найдена равной 0,943.

21) Опыт с серной кислотой состава $\dot{H}^6\ddot{S}$

Вода	700 $см^3$
Раствор едкого кали	100 »
Кислота	33 »
	833 $см^3$

Удельный вес смеси 1,025 . .
Повышение температуры = 16,6°.

Примененный раствор кислоты содержал 20 г серной кислоты, предполагавшейся безводной.

Из этих данных следует 445,4

22) Для кислоты $\dot{H}^3\ddot{S}$
Вода . . . . 700 см³
Щелочной раствор . . . . 100 »
Кислота . . . . 20,62 »
Плотность 1,025
Повышение температуры = 11,4°.

Примененная кислота содержала 20 г безводной кислоты.

Из этих данных следует 483,4

23) Для кислоты $\dot{H}^2\ddot{S}$
Вода и раствор едкого кали . . . . 800 см³
Кислота (в ней 20 г безводной кислоты) . . . . 16 »
Плотность смеси 1,025
Повышение температуры = 12,5°

Из этих данных следует 527,1

24) Опыт с серной кислотой состава $\dot{H}\ddot{S}$
Вода и раствор едкого кали . . . . 800 см³
Кислота (в ней 20 г безводной кислоты) . . . . 13,4 »
Плотность смеси 1,025
Повышение температуры = 14,2°

Из этих данных следует 597,2

25) Сравнивая эти числа, так же как и § 19, мы находим:

Кислота	Количество теплоты, выделенное		Сумма
	едким кали	водой	
$\dot{H}\dddot{S}$	597,2	—	597,2
$\dot{H}^{2}\dddot{S}$	527,1	78,8	604,9
$\dot{H}^{3}\dddot{S}$	483,4	116,7	600,1
$\dot{H}^{6}\dddot{S}$	445,4	155,6	601,0
		Среднее	601,0

ОПЫТЫ, ПРОВЕДЕННЫЕ С КАУСТИЧЕСКОЙ СОДОЙ В КАЛОРИМЕТРЕ

26) Кислота $\dot{H}^{6}\dddot{S}$ . . . . 46,5 г
Щелочной раствор 349,5

396,0

Исправленное на теплоемкость (0,797) . . . 315,6
Стекло 19
Аппарат с водой 7799,7

8134,3

Повышение температуры = 1,1°
Эти числа дают 447,4

27) Кислота $\dot{H}\dddot{S}$ 24,6
Щелочной раствор 349,5

374,1

Теплоемкость 0,797
Аппарат с водой и стекло 7818,7
Повышение температуры = 1,5°
Эти числа дают 608,7

28) Таким, образом, мы имеем, как и ранее

$\dot{H}^{6}\ddot{S}$ 447,4 + 155,6 603,0

$\dot{H}\ddot{S}$ 608,7

Эти величины несколько больше предыдущих.

Если числа, полученные для количеств тепла, выделяющихся при соединении кислоты с едким натром, те же, что и в случае окиси калия [едкого кали.— *Ред.*], то следует заключить, что выделение тепла, наблюдаемое при смешении сульфата $Na\ddot{S}$ с $10\dot{H}$, не проявляется при соединении двух жидкостей; это заставляет предполагать, что Na может быть связан по меньшей мере с 10 атомами воды.

ОПЫТЫ С ИЗВЕСТЬЮ

29) Для того, чтобы определить количество взятых веществ, безводная известь предварительно взвешивалась. Затем взвешенная известь вносилась в сосуд, содержащий 700 г воды, и гасилась в ней, причем происходило повышение температуры. Дожидались того момента, когда жидкость в сосуде приобретала температуру окружающего воздуха; тогда прибавляли кислоту. Необходимо заметить, что во всех опытах со щелочами я всегда заботился о том, чтобы они были взяты в избытке, прежде всего для того, чтобы быть уверенным в насыщении кислоты, а затем для того, чтобы, если случайно щелочь содержала немного угольной кислоты, то последняя не только не могла бы выделяться и искажать, таким образом, результат опыта, но и чтобы не мог образоваться бикарбонат, который также искажал бы результат. Когда смесь приготовлена, то ясно, что элементы комбинируются в некотором другом порядке. Вот почему во всех тех случаях, когда смесь была жидкой, я определял ее теплоемкость непосредственным опытом. Это не могло быть выполнено, когда применялась известь; отсюда возникала необходимость принимать во внимание и состав смеси, и теплоемкость каждого вещества, содержащегося в ней.

30) Для кислоты состава $\dot{\bar{H}}^6\ddot{S}$

Примененные вещества		Полученная смесь		Масса
Кислота . .	46,5 г	$\dot{Ca}\ddot{S}+\dot{\bar{H}}^{25}$	43,18 × 0,302	13,04
Известь . .	53,1	$\dot{Ca}\dot{\bar{H}}$ . . .	51,19 × 0,2	10,24
Вода	700	Вода . . .	705,23	705,23
		Стекло		55,00
				783,51

Повышение температуры = 12,3°

Из этих данных получается 481,8

31) Для кислоты состава $\dot{\bar{H}}^2\ddot{S}$

Примененные вещества		Полученная смесь		Масса
Кислота . . .	28,48	$\dot{Ca}\ddot{S}+\dot{\bar{H}}$.	43,18 × 0,302	13,04
Известь . . .	53,10	$\dot{Ca}\dot{\bar{H}}$ . . .	51,19 × 0,2	10,24
Вода	700	Вода . . .	687,21	687,21
	781,58	Стекло		55,00
				765,49

Повышение температуры = 14,2

Из этих данных получается 543,5

32) Для кислоты состава $\dot{\bar{H}}\ddot{S}$

Количество взятой кислоты 24,6 г, прочие вещества оставались в тех же количествах. Повышение температуры составило 16,5°, что даст 628,3.

Если прибавить к этим числам теплоту, выделенную водой, то получим:

$\dot{\bar{H}}\ddot{S}$ 628,3
$\dot{\bar{H}}^2\ddot{S}$ . . . . 543,5 + 77,8 621,3
$\dot{\bar{H}}^3\ddot{S}$ . . . . 481,8 + 155,6 637,4

Эти опыты были повторены в калориметре.

33) Для кислоты состава $\dot{H}^6\ddot{S}$

Перед смешением		После смешения		Масса
Известь . .	106,37г	$\dot{C}a\ddot{S}+\dot{H}^2$	86,37 × 0,302	26,20
Кислота . .	93,06	$\dot{C}a\dot{H}$ . . .	102,28 × 0,2	20,51
Вода . . .	296,70	Вода . . .	307,17	307,17
	496,13		496,12	
Стеклянный сосуд и аппарат с водой				7818,70
				8172,58

Повышение температуры = 2,4°

Из этих данных получается 489,2

В этом опыте могло получиться два рода ошибок, что заставило меня его повторить. Первая ошибка состояла в том, что в калориметр нельзя вносить безводную известь, так как в этом состоянии она при смешении с кислотой соединяется или не полностью, или через значительный промежуток времени. Поэтому известь была взвешена в фарфоровой чашке, погашена водой и снова взвешена. Привес показал количество использованной воды. Образовавшееся таким образом известковое молоко требовало довольно значительного времени для того, чтобы вновь принять температуру комнаты. Поэтому его пришлось ставить на лед и перемешивать. Однако, несмотря на это, может случиться, что термометр, соприкасаясь с дном чашки, покажет более низкую температуру, чем внутри самой жидкости, что дало бы завышенный результат. Второй источник ошибки может привести к преуменьшенному результату. Образующийся в результате соединения водный сульфат кальция довольно вязок, поэтому может случиться, что в стеклянном сосуде, который находится в приборе, встряхивание и перемешивание будет недостаточным. Тогда выделившееся тепло недостаточно быстро передастся стенкам цилиндра. Я не думаю, чтобы это могло оказать влияние на результат проведенного опыта, однако для устранения этого источника ошибки и в виду того, что примененная мною известь не содержала углекислоты, количество взятой извести было уменьшено. Кроме того, для

лучшего перемешивания в цилиндре я ввел туда несколько свинцовых шаров.

34) Для кислоты состава $\dot{\bar{H}}^{6}\dddot{S}$

Перед смешением		После смешения		Масса
Известь . .	42,5 г	$\dot{Ca}\dddot{S}+\dot{\bar{H}}^{2}$ . .	86,37 × 0,302	26,08
Кислота . .	93	$\dot{Ca}\dot{\bar{H}}$ . . .	18,53 × 0,2	3,70
Вода	299		329,59	329,59
	434,5		434,49	

Стекло, аппарат с водой, свинец 7823,70

8183,07

Повышение температуры = 2,4°

Это дает 490,9

35) Для кислоты состава $\dot{\bar{H}}^{2}\dddot{S}$

Перед смешением		После смешения		Масса
Известь . . .	46,7	$\dot{Ca}\dddot{S}+\dot{\bar{H}}^{2}$	. 86,57 × 0,302	26,08
Кислота . . .	57,0	$\dot{Ca}\dot{\bar{H}}$ . . .	. 26,05 × 0,2	5,21
Вода	307,0		298,27	298,27
	410,7		410,69	

Аппарат полный воды, стекло, свинец 7823,7

8153,26

Повышение температуры = 2,77°

Это дает 564,6

При повторении этого опыта температура повысилась на 2,73°

Это дает 556,4

36) Для кислоты состава $\dot{\bar{H}}\dddot{S}$

Перед смешением		После смешения		Масса
Известь . . .	42,5	$\dot{Ca}\dddot{S}+\dot{\bar{H}}^2$	86,37	26,08
Кислота . . .	49,3	$\dot{Ca}\dot{\bar{H}}$	18,53	3,70
Вода	324,5		311,39	311,39
	416,3		416,29	
Аппарат с водой, стекло, свинец				7823,70
				8164,87

Повышение температуры $=3,6^\circ$

Это дает 645

37) Прибавляя к этим числам количество теплоты, выделенной водой, получим

$\dot{\bar{H}}\dddot{S}$	. . . 645	0	645
$\dot{\bar{H}}^2\dddot{S}$	. . . 564,6	77,8	642,4
$\dot{\bar{H}}^2\dddot{S}$	. . . 556,4	77,8	634,2
$\dot{\bar{H}}^6\dddot{S}$	. . . 490,9	155,6	646,5
$\dot{\bar{H}}^6\dddot{S}$	. . . 489,2	155,6	644,8
		Среднее . . .	642,6

Средняя величина, полученная при простом смешении вышеуказанных веществ без применения калориметра, равна 628,9. Эту величину следует считать преуменьшенной, так как взаимодействие в данном случае шло медленнее по сравнению с тем, когда все вещества находились в жидком состоянии. Кроме того, повышение температуры жидкости было гораздо более значительно, чем в калориметре. Эти два одновременно действующие фактора ведут к уменьшению окончательного числа. Принимая среднюю величину результатов этих последних опытов равной 642,6, можно спросить, откуда получилось такое большое число, тогда как все другие основания давали результат, близкий к 600. Для этого могут быть две причины: 1) два атома воды, присоединяясь к сульфату, должны выделять теплоту, иначе это не было бы химическое соединение; 2) этот результат можно приписать затвердеванию серной кислоты [26].

38) Для того, чтобы это выяснить, я поставил предварительный опыт, который показал, что при застывании гипса на одну часть серной кислоты ($\ddot{S}$) выделяется 36,5 единиц тепла [27].

После этого я поставил еще другой опыт по методу смешения.

Перед смешением	После смешения		Масса
$\dot{Ca}\ddot{S}$ . . . 100	$\dot{Ca}\ddot{S}+\dot{H}^2$ . . 120	. . 0,302	36,24
Вода . . . 400	380		380,0
			449,39

Повышение температуры = 4,9°

Это дает 37,7

Не считая эту величину совершенно точной, ее все же можно признать приблизительно правильной. Основной же источник ошибок заключается в том, что взаимодействие между гипсом и водой происходит постепенно, вследствие чего представляется весьма трудным уловить все выделяющееся тепло.

Вычитая это число, хотя и преуменьшенное из среднего 642,6, получим 604,9 тепла, которые выделяются при взаимодействии серной кислоты с известью, а в предположении, что серная кислота безводная, это составит 1076,1.

Из этого опыта, как мне кажется, следует, то затвердевание серной кислоты не играет никакой роли в выделении тепла.

39) До этих опытов я пытался измерять теплоту, выделяемую при взаимодействии извести с водой. Вот эти данные:

Безводная известь 51

Вода 200

Аппарат 7809

Повышение температуры = 5,1°. Результат 167,2

ОПЫТЫ С СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ

40) Соляная кислота состава $\dot{H}+HCl$ должна была бы содержать 0,802 ч. кислоты. Однако такая кислота неизвестна. Кислота состава

$\dot{H}^{6}+$~~HCl~~ содержит 40,2% безводной кислоты. Это, стало быть, наиболее концентрированная кислота, которая известна в жидком состоянии. Ее плотность 1,2.

Кислота состава $\dot{H}^{12}+$~~HCl~~ содержит 25,2% безводной кислоты. Ее плотность 1,125. Этой кислотой я пользовался для постановки опытов. При смешении ее с водой, она еще выделяет теплоту, которую я пытался измерить, произведя следующий опыт.

41) Кислота $\dot{H}^{12}$~~HCl~~ . . . . 112,5 частей
Вода 700,0

$812,5 \times 0,91 = 739,37$

Стекло 55
Теплоемкость смеси 0,91
Повышение температуры равно 2°, что дает на 1 атом 50,84.

Само собою разумеется, что всегда принимается $\ddot{S}=1$, а отсюда атом ~~HCl~~ должен соответствовать 0,908.

42) Для аммиака
Кислота $\dot{H}^{12}$~~HCl~~ 112,5
Вода 700,0
Аммиак 93,5

$906 \times 0,904 = 819$

Стекло 55
Повышение температуры = 11,4°
Результат 318,8

Этот опыт, повторенный через 14 дней, дал тот же результат, а именно: 318,8.

43) Три опыта, поставленные с теми же количествами веществ, но только при одновременном смешении кислоты и аммиака с водой, дали повышения температуры 13,15, 13,05 и 13,4, что приводит к следующим числам:

367,7
364,9
374,7

Среднее . . 369,1

Это представляет собой $318{,}8 + 50{,}84 = 369{,}64$

44) Для едкого кали

Кислота $\dot{H}^{12}\dot{H}Cl$ 112,5
Вода 300,0
Едкое кали . . . . 486,0[28]

$898{,}5 \times 0{,}688$

Стекло 55
Повышение температуры $= 16{,}8^\circ$
Это дает 361,9

45) Для едкого натра

Кислота 112,5
Едкий натр 251,5
Вода 500,0

$864{,}0 \times 0{,}82$

Стекло 55
Повышение температуры $= 15{,}4^\circ$
Это дает 376,4

46) Кислота 56,2
Едкий натр 117,8
Вода 700,0

$874{,}0 \times 0{,}883$

Стекло 55
Повышение температуры $= 7{,}4^\circ$
Это дает 360,0

Среднее . 368,2



ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Продолжение [29]

[Доложено 16 октября 1840 г.]

47) Для гашеной извести:

Безводная известь	34,04
Вода для гашения извести	114,0
Кислота	112,5
	260,54

После смешения получилась жидкость, плотность которой 1,165

Теплоемкость жидкости		0,719.
Это соответствует $Ca\dot{\text{H}}$	18,8 × 0,2 =	3,76
Раствор	241,7 × 0,719 =	173,78
	206,5	
Аппарат, стекло, вода		7823,0
		8000,54

Повышение температуры 1,7°

Эти числа дают	435,2
Повторный опыт дал	437,6

48) Опыт, проведенный по методу смешения

Безводная известь	34,04
Вода для образования известкового молока	609,0
Кислота	112,0
	755,04

После смешения:

$\dot{Ca}\dot{\bar{H}}$	$18{,}8 \times 0{,}2 = 3{,}76$
Солевой раствор	$736{,}6 \times 0{,}86 = 633{,}47$
Стеклянный сосуд	55,0
	692,23

Повышение температуры = 19,7°

Эти цифры дают 436,3

Этот опыт был повторен с другой кислотой, плотность которой была доведена до 1,125. Получено повышение температуры 20,3°, откуда имеем в результате 449,6. Таким образом, мы получили для количества тепла, которое выделяет один атом соляной кислоты, насыщаемой гидратом окиси кальция:

435,2
437,6
436,3
449,6

Среднее. . 439,7

49) После получения первой величины 435,2, я решил проверить опыт каким-нибудь другим способом. Я смешал кислоту непосредственно с негашеной известью. Пользуясь теми количествами веществ, какие указаны в § 47, я получил величину, значительно преувеличенную, а именно 747,5; ибо 434,2[30]+167,2 (§ 39) = 602,4. Предполагая, что в опыте, описанном в § 47, я мог ошибиться, я повторил его и, так как мною был получен почти тот же результат, я проверил его по методу смешения. Я тогда думал, что теплота, выделяющаяся при соединении извести и воды (§ 39), была плохо определена, и повторил опыт. Результаты приведены в § 51. Я решил измерить то количество теплоты, которое выделяется при взаимодействии безводного хлористого кальция с водой, также для того, чтобы проверить мои умозаключения. Результаты измерения приведены в § 52.

50) Точное измерение количества теплоты, выделяющейся при насыщении кислоты безводной известью, весьма трудно. В первом опыте я получил слишком большое количество выделившейся теплоты (у меня был избыток извести), что заставило меня повторить этот опыт. Если взять строго необходимое количество извести, то не получается полного насыщения, так как безводная известь, обработанная кислотой, становится твердой и оказывает сильное противодействие. Небольшой избыток извести дает тот же результат, жидкость остается кислой даже в том случае, когда известь взята в виде порошка. При обработке такой затвердевшей извести водой, она тотчас дает щелочную реакцию.

Я нашел, что 22,5 частей извести, которой я пользовался, достаточно для насыщения 112,5 частей соляной кислоты. После этого я поставил следующий опыт:

Известь	23	
Кислота	112,5	
	135,5 × 0,61 =	82,35
Стекло		9,0
Аппарат с водой		7799,5
		7890,85

Повышение температуры = 2,3°

Это дает в расчете на один атом 580,7

NB: Жидкость еще имела кислую реакцию.

51) Безводная известь	25	
Кислота	112,5	
	137,5 × 0,61 =	83,8
Стекло		9
Аппарат и вода		7799,5
		7892,5

Повышение температуры 2,4°
Это дает на один атом 606,1
Жидкость еще имела слабокислую реакцию.

52) Я надеялся, что, прибавляя одновременно и воду, т. е. разбавляя кислоту и делая известь менее твердой, я сумею получить результат, стоящий ближе к истинному.

Известь 25
Вода 150
Кислота 112.5

287,5 × 0,77 = 221,4
Стекло и аппарат 7808,5

8029,9

Повышение температуры = 2,4°
Это дает 612,0

Таким образом, мы имеем следующие данные:

580,7
606,1
612,0

Среднее . . 592,9

Из опыта же (§ 48) получаем: 439,7 + 163,03 = 602,75.

53) Примененные вещества		Полученная смесь	
Известь	51	$\dot{Ca}\dot{\bar{H}}$ = 67 × 0,2 =	13,4
Вода	200	Вода = 184	= 184
	251	251	

Аппарат с водой 7799,7

7997,1

Повышение температуры = 1,45°
Эти числа дают 161,4

54) Примененные вещества Полученная смесь

Безводная известь . .	102,0	$\dot{\mathrm{Ca}}\dot{\bar{\mathrm{H}}} = 134 \times 0,2 =$	26,8
Вода	300,0	Вода $= 268,0 \quad =$	268,0
Свинцовая дробь			5,4
Аппарат с водой			7799,7
			8099,9

Повышение температуры $= 2,85°$

Это дает 160,5

NB. Ввиду того, что смесь получилась слишком вязкой, она не могла быть перемешана настолько хорошо, чтобы отдать всю свою теплоту калориметру, и это должно было привести к заниженным результатам. После разборки аппарата, термометр показал, что известковое молоко имеет более высокую температуру, чем вода калориметра.

Таким образом, безводная известь при взаимодействии с водой выделяет:

167,2 (§ 39)
161,4 (§ 53)
160,5 (§ 54)

Среднее . . 163,03

55) Для того, чтобы измерить количество теплоты, выделяемое при соединении $\mathrm{Ca}\bar{\mathrm{Cl}}$ с $6\,\dot{\bar{\mathrm{H}}}$, смешал

Обезвоженный хлористый кальций 74,3 г
Вода 300,0

$374,3 \times 0,719 =$ 269
Аппарат, вода, стекло 7818

8087

Плотность раствора была 1,16
Повышение температуры $= 1,5°$
Эти числа дали 227,3

56) Тот же самый опыт был повторен в другом калориметре; вот результат:

Безводный хлористый кальций 74,3
Вода 300,0

$374{,}3 \times 0{,}719 = 269{,}0$

Медный аппарат соответствовал . . . . . . 216,09 воды
Стекло 21,11
Кусок елового дерева $123{,}39 \times 0{,}65 = 80{,}20$
Вода в калориметре 3925

Полная масса . . . 4511,40

Плотность жидкости, взятой из прибора, определенная при помощи ареометра, 1,165

Температура окружающего воздуха . . . . 17,6°
Температура массы до смешения . . . . 15°
Температура массы после смешения . . . . 17,9°
Повышение температуры = 2,9°
Эти числа дают 245,5

Я пытался подтвердить правильность полученных чисел путем применения метода смешения (т. е. без калориметра). Однако я получил сильно преуменьшенную величину (301); это произошло потому, что безводный хлористый кальций недостаточно быстро растворяется в воде, благодаря чему происходит слишком значительная потеря тепла.

Средняя из двух предыдущих опытов 236,4.

57) Число 236,4 не учитывает всего количества тепла, ибо $CaCl$ при своем соединении с $6\dot{H}$ выделяет тепло, а $CaCl + \dot{H}^6$ поглощает его при своем растворении. Для того, чтобы иметь хотя бы приближенное представление об этом количестве, я поставил следующий опыт:

Стекло . . . . 40,75, соответствует 7,74 воды.
Вода 250,00
$CaCl + \dot{H}^6$ 197,87

447,87 × 0,3908 = 175,0

182,74

До смешения все это находилось при температуре 24,8°
После растворения . . . . 11,5°

Разность . . . . 13,3°

Это дает на каждый атом хлористого кальция уменьшение[31] 33,65.

ОПЫТЫ С АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

58) Опыты с азотной кислотой были проведены совершенно таким же способом. Вначале была применена кислота плотностью 1,325.

Посредством смешения:

Вода (см³)	500	объемов
Раствор едкого кали	300	»
Азотная кислота	100	»
	900	объемов

Плотность полученного раствора 1,14
Теплоемкость 0,777
Вся масса . . . . 900 × 1,14 × 0,777 = 797,2
Стекло 55,0

852,2

Повышение температуры = 22,4°.
Это даст на один атом 419,5

59) Вода . . . . 700 объемов (см³)
Раствор едкого кали . . . . 150 »
Кислота . . . . 50 »

900 »

Плотность 1,075
Теплоемкость 0,797
Вся масса 771,09
Стекло 55,0

826,09

Повышение температуры = 11°
Эти числа дают 399,5
Среднее из двух опытов 409,45

60) С содой
Вода . . . . 500 объемов (см³)
Раствор едкого натра . . 200 »
Кислота . . . . 100 объемов плотностью 1,325

800 объемов плотностью 1,12

Теплоемкость 0,86
Вся масса . . . . 770,56 + 55 = 825,5
Повышение температуры = 21°
Эти числа дают на атом 410,9

61) Вода . . . . 700 объемов
Раствор соды . . . . 200 »
Азотная кислота . . 100 » плотностью . . . 1,325

1000 » плотностью . . . 1,1

Теплоемкость 0,928
Повышение температуры = 16,9°
Эти числа дают 409,2
Среднее из двух опытов 410,05

ОПЫТЫ С АММИАКОМ

62) Эти опыты были проведены в калориметре

Азотная кислота	133
Аммиак	184
	321 × 0,726 = 233,04
Стекло[32]	27,0
Аппарат с водой	7799,7
	8059,7

Повышение температуры = 2,25°

Это дает число 398,5

Так как масса калориметра была слишком велика, то я применял калориметр меньших размеров, чтобы получать бóльшие изменения температуры. К сожалению, я забыл отметить в моем рабочем журнале температуру окружающего воздуха. Поэтому через шесть месяцев я не был в состоянии оценить, в какой степени следует доверять указанному числу.

63) Взятая для опыта кислота имела плотность 1,3216

Кислота	132 ч.
Аммиак	188
	320,0

Теплоемкость	0,926 × 320 = 232,3
Стекло	40,0
Аппарат	220,0
Вода	4100,0
Температура окружающего воздуха	17,5°
Начальная температура прибора	12°
Конечная температура	16°

Повышение температуры = 4°

Вычисления дают число 437,4, которое несомненно слишком велико в силу следующих причин: 1) весь аппарат имел температуру

ниже температуры окружающего воздуха; 2) внутренняя часть аппарата не могла быть охлаждена до той же самой температуры, до которой охлаждалась масса калориметра, и отдавала ему некоторое количество тепла, которое должно также приниматься в расчет. Можно с достаточной вероятностью принять, что находившийся в калориметре аппарат не изменял своей температуры во время опыта и что повышение температуры не распространялось на остальную часть калориметра и на воду. В этом случае получается величина 407,8.

64) При повторном проведении этого опыта с тем же количеством вещества, мы после внесения внутреннего аппарата в калориметр выжидали, пока температура во всех частях прибора окажется одинаковой.

Температура окружающего воздуха . . . . 18°
Температура в начале опыта . . . . 15,5°
Температура в конце . . . . 19,2°
Повышение температуры = 3,7°
Эти числа дали 404,5
Повторение того же опыта дало 400,8

NB. Мне кажется, что летучесть аммиака, вследствие которой он начинает соединяться с кислотой раньше, чем обе жидкости перемешаются, должна вызывать потерю тепла.

Среднее из результатов этих трех опытов равно... 404,3

ОПЫТЫ С ИЗВЕСТЬЮ

65) Безводная известь 34
Вода для гашения извести 150
Азотная кислота 133

317

После проведения опыта
$\dot{C}a\dot{\bar{H}} = 2{,}3 \times 0{,}2 = 0{,}46$

Раствор . . . . 314,7 × 0,67 = 210,84
Стекло 27,0
Аппарат с водой 7799

8037,30

Повышение температуры = 2,6°
Эти числа дают 469,3

Повторение опыта с теми же количествами вещества дало такое же повышение температуры 2,6°.

Ввиду того, что у меня были сомнения относительно температуры известкового молока, я повторил опыт с бо́льшей тщательностью. Вещества были взяты в тех же количествах. Теплоемкость полученной жидкости оказалась 0,678. Повышение температуры = 2,55°.
Это приводит к числу 450,6

66) Опыт был еще раз повторен
Известь 34,0
Вода 200,0
Кислота 133
После смешения:
$\dot{Ca}\dot{\bar{H}}$ . . . . 2,23 × 0,2 = 0,44
Раствор . . . . 364,77 × 0,72 = 262,6
Стекло 27,0
Аппарат с водой 7799,7

8099,74

Повышение температуры = 2,45°
Эти числа дают 435,6

67) Таким образом, мы имеем
459,3
469,3
450,6
435,6

Среднее . . . 451,2

Ввиду того, что эти опыты были проведены сравнительно давно, я решил еще раз проверить этот результат. Вот эти данные. Количества извести, воды для гашения и кислоты были те же самые, что в § 65. После опыта мы получили:

$\dot{Ca}\dot{\bar{H}}$ . . . . 2,3 × 0,2 = 0,46
Раствор . . . . 314,7 × 0,67 = 210,84
Стекло 40,0
Аппарат с водой 4320,0

4571,3

Температура окружающего воздуха . . . . . . 17,1°
Температура перед опытом . . . . 15,1°
Температура после опыта . . . . 19,25°
Повышение температуры = 4,15°.
Это дает 451,7

68) Для обозрения тех опытов, которые были описаны выше, мы составили следующую таблицу:

	$\dot{\bar{H}}\dddot{S}$	$\dot{\bar{H}}^{8}\ddot{\ddot{N}}$	$\dot{\bar{H}}^{12}\bar{H}Cl$
$\dot{K}$ *aq*	601	409	361
$\dot{Na}$ *aq*	605	410	368
NH^3 *aq*	598	404	368
$\dot{Ca}$ *aq*	642	451	436

В этой таблице приведены средние величины без внесения в них поправок. Однако очевидно, что первые три числа в каждом столбце должны быть равны, ибо их отклонения друг от друга лежат в пределах ошибок отдельных опытов.

Что же касается чисел, выражающих количество тепла, выделяемого известью, то все они слишком велики; но в § 38 было уже доказано для сернокислой извести, что это зависит от воды, присоединяющейся к этой соли; то же самое имеет место для двух других чисел.

Итак, до сих пор можно считать, что все основания, которые были подвергнуты эксперименту, выделяют одинаковые количества тепла для одной и той же кислоты. Отсюда следует, что если числа, находящиеся в вертикальном ряду, одинаковы для всех оснований, то в горизонтальном ряду существует некоторое постоянное отношение между числами, полученными для различных кислот и одного и того же основания, причем *это соотношение одно и тоже для каждого основания* (однако при условии, что соль нейтральна и безводна). Таким образом, достаточно знать количество тепла, выделившееся при взаимодействии какой-либо кислоты с каким-либо основанием, чтобы определить те количества тепла, которые выделяются или при взаимодействии данного основания со всеми остальными кислотами, или одной из кислот со всеми остальными основаниями, в зависимости от того, какое из этих двух отношений пока еще не известно. Правда, мне можно было бы возразить, что распространение этого закона на все основания является слишком широким обобщением, и вполне может случиться, что числа вертикального столбца будут различными для некоторых групп оснований. Можно надеяться, что этот вопрос в ближайшее время будет разрешен.

ТЕРМОНЕЙТРАЛЬНОСТЬ

69) Теперь мы должны обратить все наше внимание на другое явление. Если вы приготовите два раствора нейтральных солей, имеющих одинаковую температуру и образующих при обменном разложении две новых соли, то температура их смеси не изменится; в других случаях изменение температуры едва заметно, так что эти нейтральные растворы, смешиваясь друг с другом, оказываются *термонейтральными*.

Объяснение этого явления можно найти, пользуясь вышеприведенной таблицей, например:

для $\mathrm{Ca}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$ 451
для $\dot{\mathrm{K}}\dddot{\mathrm{S}}$ 601

Сумма 1052

После смешения вы будете иметь:

для	$\dot{Ca}\ddot{\ddot{S}} + \dot{\bar{H}}^2$	642
для	$\dot{K}\ddot{\bar{N}}$	409
		1051

Заметьте, что я не исправлял ни одной цифры.
Возьмите:

CaCl	*aq*	436	и	$\dot{Ca}\ddot{\ddot{S}}$	*aq*	642
$\dot{K}\ddot{\ddot{S}}$		601		$\dot{K}Cl$		361
		1037				1003

В этом случае существует некоторая разница, причина которой, однако, ясна, ибо перед опытом имелось больше связанной воды, чем после опыта, а термонейтральность совершенна только тогда, когда все условия одинаковы, например, когда две безводных соли образуют при взаимодействии также две безводных соли, или когда в том и другом случае будут связаны равные количества воды.

70) Выше мы предположили, рассматривая числа таблицы, что все основания выделяют с одной и той же кислотой одинаковое количество тепла, и тем не менее мы не можем принять, что их силы химического сродства одинаковы, ибо факты доказывают обратное, поэтому можно предполагать, что выделившееся тепло не является мерой химического сродства,[33] а это, конечно, вопрос, который весьма важно рассмотреть в его истинном свете. Для этого нужно заметить, что помещенные в таблице числа в действительности не выражают того количества тепла, которое выделяется при взаимодействии кислоты с одним из оснований, а выражают только разность между количествами тепла, выделяемого водой и выделяемого кислотой. Таблица показывает, что эта разность для каждой кислоты является постоянной величиной. Остается только установить, является ли количество теплоты, которое выделяется водой при взаимодействии ее с различными основаниями, одним и тем же, или нет.

71) Исходя из закона термонейтральности, прежде всего можно спросить, какое оказывают на него влияние обе гипотезы об одинаковом или неодинаковом количестве выделяющегося тепла. Очевидно, что закон термонейтральности не был бы нарушен, если бы выделяющееся количество теплоты было одинаково для всех оснований, ибо это было бы равносильно прибавлению ко всем числам таблицы одинаковых величин. С другой стороны закон не был бы нарушен также, если бы эти количества были различны, ибо, если в примере, указанном выше, вы прибавите к поташу и к извести различные количества, например, a и b, то в обоих случаях общее количество выделившейся теплоты окажется увеличенным на величину $a + b$. Мы очевидно имеем:

Перед разложением	После разложения
$a + \dot{\mathrm{K}}\dddot{\mathrm{S}} = 601 + a$	$a + \dot{\mathrm{K}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\not{\mathrm{N}}} = 410 + a$
$b + \dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\not{\mathrm{N}}}\ aq = 451 + b$	$b + \dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}\dddot{\mathrm{S}}\ aq = 642 + b$
$1052 + a + b$	$1052 + a + b$

Таким образом, становится ясным, что термонейтральность растворов не будет нарушена от прибавления неодинаковых количеств теплоты, и что, следовательно, закон термонейтральности не может дать нам права делать какие-либо заключения о количестве теплоты, выделяемой водой. Надо, следовательно, прибегнуть к прямому опыту.

72) Выше мы видели (§ 54), что при переходе безводной окиси кальция в гидрат окиси выделяется 163, а в § 20 я указал, что окись калия вступает во взаимодействие с водой в разных соотношениях. Не имея в тот момент возможности приобрести безводную окись калия, я получил ее путем расплавления ее гидрата. Почти при температуре красного каления выделение воды полностью прекратилось, и окись калия имела вид совершенно прозрачной жидкости; она сначала была вылита на металлическую пластинку, а затем заключена в совершенно сухой стеклянный сосуд.

Обычно считают, что обработанный таким образом препарат имеет формулу $\dot{K}\dot{H}$ [по-видимому, $\dot{K}$.— *Ред.*]. Два предварительных опыта, проведенные по методу смешения, дали как минимум 303 и как максимум — 344.

Я думаю, что истиная величина лежит между этими двумя крайними величинами. В настоящий момент вполне достаточно знать, что гидрат окиси калия $\dot{K}\dot{H}$, а тем более безводная окись калия, выделяет при взаимодействии с водой гораздо больше тепла, чем безводная окись кальция. Итак, совершенно ясно, что **наиболее сильные основания — это те, которые при взаимодействии выделяют наибольшее количество тепла.**

СТРОЕНИЕ СЕРНОКИСЛЫХ СОЛЕЙ [34]

73) До сих пор мы изучали процессы, происходящие при образовании нейтральных солей. Не меньший интерес представляет изучение кислых солей, особенно со времени прекрасных исследований Грэма. Мы знаем два кислых сульфата калия $\dot{K}\dddot{S}^2$ и $\dot{K}\dddot{S}^2\dot{H}$. Прежде всего спрашивается, в каком отношении друг к другу находятся обе эти соли? Относительно первой соли мнение едино: ее уподобляют кислой хромокалиевой соли $\dot{K}\dddot{Cr}^2$. Грэм идет даже дальше, он думает, что открытые г-ном Розе [35] соединения хлоридов с безводной кислотой принадлежат к тому же классу, как, например, $KCl + \dddot{S}$.

В отношении состава второй соли мнения расходятся. Берцелиус рассматривает ее, как двойную соль — сульфат калия и воды $\dot{K}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$. Грэм приписывает этой соли совершенно другое строение. Этот талантливый исследователь открыл, что в солях, особенно сернокислых, не вся вода, которая в них заключена, удерживается с одинаковой силой. Например, для соли $\dot{Zn}\dddot{S}\dot{H}+6\dot{H}$ температура в 100° достаточна для того, чтобы удалить 6 атомов воды, последний же атом воды удаляется только при 237,7°. Но при прибавлении сернокислого калия образуется соединение $\dot{Zn}\dddot{S} + \dot{K}\dddot{S} + 6\dot{H}$, и вся вода выделяется при 121,1°. Из этого Грэм заключает, что сернокислый

калий замещает в сернокислом цинке как раз тот атом воды, который был с наибольшей силой связан с солью. Поэтому он назвал эту воду местосольной[36] (eau saline). Кроме того, мы знаем, что свободные кислоты большей частью удерживают последний атом воды с очень большой силой и отдают ее только основаниям. Отсюда для обозначения первого атома воды появилось и название — основная вода. Согласно Грэму, двугидрат серной кислоты состоит из сернокислой воды и одного атома местосольной воды $\dot{H}\ddot{S} + \dot{H}$. Поэтому, если вы заместите местосольную воду сернокислым калием, то, согласно Грэму, вы получите кислую сернокислую соль следующего состава: $\dot{H}\ddot{S} + \dot{K}\ddot{S}$ (Elements of chemistry, стр. 328). Эта формула, следовательно, существенно отличается от первой и даже не передает точно всего того различия, которое существует между двумя точками зрения.

74) Последняя точка зрения рассматривает $\dot{H}\ddot{S}$ и $\dot{K}\ddot{S}$ как эквивалент в отношении того места, которое они занимают в некоторых соединениях. Если я обращусь к обычным аналогиям в химии и спрошу: могут ли оба эти вещества быть эквивалентными? Они подскажут мне, что — да; ведь сернокислый калий, будучи присоединен, остается в соединении вследствие своей устойчивости, а вода, как вещество более летучее, уступает ему свое место. Если же вы обратитесь с этим вопросом к термохимии, то получите ясно выраженный ответ — нет, оба вещества не могут рассматриваться как эквиваленты в этом соединении. Если бы $\dot{K}\ddot{S}$ при добавлении к $\dot{H}\ddot{S}\dot{H}$ только заместил второй атом воды в серной кислоте, то при этом не выделилось бы никакого тепла. В действительности же, поставив опыт, мы обнаружим значительное выделение тепла, которого мы не учли. Однако в уме читателя, вероятно, сразу возникает вполне естественное возражение, а именно: серная кислота соединяется больше, чем с двумя атомами воды, а второй атом воды, вытесненный сернокалиевой солью, становится третьим атомом воды и выделяет некоторое количество теплоты, указанное выше (§ 20). Но это возражение отпадает само собой, так как если к $\dot{K}\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$ прибавить один

атом воды, то мы, наоборот, не обнаружим выделения тепла. Становится совершенно ясным, что в кислом водусодержащем сульфате нейтральный сульфат не замещает второго атома воды, а поэтому формула $\dot{H}\ddot{S} + \dot{K}\ddot{S}$ не может быть принята.

75) Но может быть формула $\dot{K}\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$ выражает действительное строение этого вещества? Я думаю, что и это не имеет места. Если смешать $\dot{K}\ddot{S}$ и $\dot{H}\ddot{S}$, то обнаруживается выделение тепла. Однако количество этого тепла весьма трудно измерить непосредственно, так как смесь затвердевает, она становится неоднородной, и теплопередача происходит очень медленно. Но можно определить эту величину косвенным путем, если положить в основу *правило постоянства сумм выделяющегося тепла*. Внесем порошкообразный $\dot{K}\ddot{S}^2$ во внутренний аппарат калориметра и поставим там сосуд с водным раствором аммиака. Производим смешение и определяем количество тепла, как это производилось во всех предыдущих опытах. После опыта в калориметре остается нейтральный сульфат в порошкообразном виде, вследствие плохой растворимости. Жидкость содержит смесь сернокислого аммония и свободного аммиака.

Вот данные одного из опытов[37]:

Кислая сернистая соль	77
Аммиак	94
Аппарат	232
Вода	4100

После опыта:

Нейтральный нерастворившийся сульфат	$51 \times 0{,}169 = 8{,}619$
Аммиачная жидкость 120×0 (приблизительно)	222
	4100
Вся масса	4390
Повышение температуры $= 2{,}3°$	
Эти числа дают	406

Этот результат легко объяснить. Количество тепла, выделяющегося при насыщении $\dot{H}\dddot{S}$ какой-нибудь щелочи, равно 601. Это же количество кислоты после полного насыщения ее водой (разбавления) выделяет при насыщении щелочи только 407. В настоящем случае количество выделяющейся теплоты вполне соответствует этой величине; отсюда следует, что $\dot{K}\dddot{S}$ при соединении с $\dddot{S}$ выделяет столько тепла, сколько его может выделиться при взаимодействии с водой, т. е. гораздо больше, чем может выделить один только второй атом воды. Таким образом, общее количество тепла, выделившееся при образовании соединения $\dot{K}\dddot{S}^2$, состоит из следующих величин:

$\dot{K}$ выделяет тепло при соединении с водой x
$\dddot{S}$ » » при соединении с водой . . . 510
$\dot{K}$ и $\dddot{S}$ обе разведенные водой, выделяют, соединяясь 407

$x + 917$
$\dot{K}\dddot{S}$ при соединении с $\dddot{S}$ 510

Если мы поместим числа, которые обозначают количество выделившегося тепла, между веществами, его выделяющими, то получим: $Kx + 917\dddot{S}510\dddot{S}$.

76) Чтобы в точности знать, какое место надо приписать воде в кислой соли, нужно знать количество тепла, выделяемое ею. Однако определить это количество тепла, вследствие его малой величины, весьма трудно. Обозначим его пока через y. Так как y весьма мало, то формула будет иметь следующий вид:

$$\dot{K}x + 917\dddot{S}510\dddot{S}y\dot{H}.$$

Следовательно безводная соль — это $\dot{K}\dddot{S}^2$, а водосодержащая $\dot{K}\dddot{S}^2 + \dot{H}$, и мы видим, что исчезает противоречие во взглядах на эти два вещества, как принадлежащие к двум различным классам. Они отличаются друг от друга только тем, что одно вещество представляет собой безводную, а второе водную соль, но это не две соли, построенные различным образом.

77) Из сказанного выше видно, что знание количеств тепла, выделяющегося при реакциях, становится необходимым для того, чтобы иметь возможность судить о строении того или иного вещества. Спрашивается, какое соотношение имеет место между величинами $x + 917$ и 510 и y? Отсюда ясна настоятельная необходимость введения хорошей символики [38], способной оказать науке ту же услугу, какую оказали формулы, введенные Берцелиусом [39].



ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ[40]

Продолжение

[Доложено 21 апреля 1841 г.]

78) Кроме рассмотренного ранее вопроса о строении кислого сернокислого калия, имеется еще другой вопрос, который, мне кажется, был бы здесь к месту. Спрашивается, должны ли кислородные кислоты, находящиеся в гидратированном состоянии, рассматриваться, как водородные кислоты. Согласно теории, которой мы обязаны Дэви и которую Дюлонг первый распространил на объяснение строения органической кислоты, серная кислота $\dot{H}\dddot{S}$ обращается в $H^2 + \ddot{\ddot{S}}$, а сернокалиевая соль в $K + \ddot{\ddot{S}}$ вместо $\dot{K} + \dddot{S}$. Было бы бесполезно высказываться здесь по поводу этих двух альтернатив, так как во всех хороших учебниках химии им уделяется внимание, которого они заслуживают. Все первоклассные химики после исчерпания всех доводов за и против соглашаются считать вопрос нерешенным, но все в то же время соглашаются и с тем, что за формулу $\dot{K}+\dddot{S}$ говорят аналогии самого общего характера.

Посмотрим, не даст ли термохимия возможности разрешить задачу, которую старались решать так часто и так безуспешно.

79) После всего сказанного в предыдущих параграфах становится очевидным, как важно знать количество тепла, вытесняемое каждым весомым атомом вещества, которое становится составной частью какого-либо соединения. Ввиду того, что затруднения с постановкой опытов для разных веществ неодинаковы, мы должны выбрать те вещества, опыты с которыми наиболее легки для выполне-

ния. Для науки совершенно безразлично, будет ли этот вопрос решен для сульфата воды [41] или для сернокалиевой соли. Ввиду того, что мы лучше знаем термические элементы для сульфата воды, я отдаю ему предпочтение. Таким образом перед нами стоит альтернатива — установить, имеет ли сульфат воды состав $\dot{\text{Ħ}} + \ddot{S}$ или $\text{Ħ} + \dddot{S}$. Вначале предположим, что сумма выделяющихся количеств тепла одна и та же в обеих случаях. Тогда вопрос сведется к тому, чтобы установить его распределение. Что касается суммы, то она очевидно состоит: 1) из количества теплоты, образовавшейся от окисления водорода при образовании воды, 2) из теплоты, выделяющейся при соединении серной кислоты с водой, 3) из теплоты, которая выделяется при окислении серы, или при образовании серной кислоты.

80) Что касается теплоты, выделившейся при образовании воды, то можно считать, что она известна довольно точно. Г-н Дюлонг нашел, что 1 литр кислорода при 0° и 760 мм давления выделяет 6213 единиц тепла (т. е. тепла, необходимого для нагревания 6213 ч. воды на 1°). Для того же количества газа я нашел, в среднем из пяти опытов, величину 6229,2. Если отнесем это количество тепла к одному грамму кислорода, каковое количество мы принимаем за выражение одного атома, то получим 4337 и 4356. Примем число 4350.

81) Мы уже ранее видели, что безводная серная кислота при присоединении первого атома воды выделяет 310 единиц тепла на единицу безводной кислоты. Но эквивалент серной кислоты равен 5,01, считая эквивалент кислорода равным 1. Стало быть, относя указанное количество тепла к 1 г кислорода, мы будем иметь 1550.

82) Количество теплоты, выделяемое при окислении серы, трудно измерить по такой причине. Сначала я думал, что его можно будет определить без затруднений. Дюлонг нашел, как среднее из трех опытов, что один грамм серы при образовании безводной серной кислоты выделяет 2601 единицу тепла*; следовательно, нужно

* Comptes rendus, т. VII, p. 876.— [Гесс].

было бы только удвоить эту величину, чтобы получить ту теплоту, которая выделяется при образовании одного эквивалента серной кислоты. Но тогда это была бы сумма тепла, выделяемого тремя эквивалентами кислорода. Чтобы узнать, какая часть этой суммы выделяется каждым эквивалентом кислорода, я решил прежде всего попытаться определить то количество тепла, которое выделяется при образовании сернистой кислоты. Однако, когда я пожелал провести сжигание серы в калориметре * при помощи тока воздуха, я не мог этого осуществить. Тогда я прибавил к воздуху столько кислорода, чтобы поддерживать горение серы, без того, чтобы образовывалась серная кислота. Три поставленные опыта дали для 1 грамма серы следующие результаты:

1) 2744,3		2719,5
2) 2532	Дюлонг	2452
3) 2437		2632

Из приведенных чисел видно, что они колеблются в одних и тех же пределах. Вначале я думал, что образовалась серная кислота. После этого я поставил новый опыт, заставляя газообразные продукты сгорания вместе с избытком воздуха проходить через систему из 10 конденсаторов до половины наполненных водой. Совершенно ясно, что вся серная кислота или, по крайней мере, большая ее часть, образовавшаяся при сжигании серы, должна была бы оказаться в воде первого конденсатора. Однако там содержалось серной кислоты не больше, чем в воде последнего конденсатора; другими словами, она содержала только следы серной кислоты, ибо хлористый барий образовал в ней некоторый осадок, растворимый в кислотах, не считая следов нерастворимого сульфата. Я повторил опыт, но уже с чистым кислородом, и получил те же результаты, т. е. что и при сжигании

* Конструкция калориметра подобна калориметру Дюлонга, принцип которого, насколько мне известно, впервые указан Уаттом [J. Watt. Crell's Annalen, т. I, стр. 138, 1786— [Гесс].

образуется только сернистая кислота. Итак, при образовании одного эквивалента сернистой кислоты выделяется 5202.

83) Я провел много безрезультатных исследований, чтобы определить количество тепла, выделяемого третьим атомом кислорода в серной кислоте. Я скажу об этом только кратко. Сернистая кислота мгновенно взаимодействует с азотной кислотой, и притом так энергично, что приходится замедлять этот процесс, разбавляя азотную кислоту до некоторой определенной концентрации. Я отказался от этого способа, во-первых, потому что при значительных количествах азотной кислоты процесс идет очень медленно, что делает показания калориметра ненадежными и требующими внесения в них значительных поправок; во-вторых, потому что, даже если бы получились вполне согласующиеся числа, то они имели бы цену лишь в том случае, если бы термохимическое строение азотной кислоты было хорошо известно, от чего мы находимся еще далеко.

Сернистая кислота мгновенно превращает двуокись свинца ($\ddot{P}b$) в сернокислый свинец. Чтобы получить необходимое нам число, нужно знать количество тепла, которое выделяется при соединении окиси свинца с серной кислотой, а также количество тепла, которое выделяет второй атом кислорода при образовании чистого окисла. Первую величину не особенно трудно определить, а для второй — я не знаю способов определения. Я пытался пойти по другому пути, а именно: по пути сжигания смеси водорода и сернистой кислоты в атмосфере кислорода. Однако взрыв одного из моих газометров заставил меня прервать эту попытку с тем, чтобы возобновить ее после внесения в приборы некоторых изменений.

84) Поэтому ограничимся пока одним предположением. Очевидно, было бы нелепым предполагать, что последний атом кислорода выделяет больше тепла, чем первый и второй; вероятнее то, что он выделяет меньше. Но допустим даже, что все три атома выделяют одинаковые количества тепла. Мы получим тогда для суммы выделяющегося тепла.

Теплота, обусловленная соединениями . . . $S + 2O = 5202$
$SO^2 + O = 2601$
$H^2 + O = 4350$
$\dot{Ħ} + \ddot{S} = 1550$

$13\ 703$

Теперь рассмотрим распределение теплоты в предположении, что состав кислоты выражается формулой $H + \overset{\cdot\cdot}{\ddot{S}}$. Допуская, что каждый из четырех атомов кислорода выделяет равное количество теплоты и что сумма остается постоянной, мы будем иметь.

Теплота, обусловленная соединениями . . . $S + 2O = 5202$
$SO^2 + O = 2601$
$SO^3 + O = 2601$
$SO^4 + H = 3298$

$13\ 702$

Мы видим, что даже если допустить столь мало вероятное предположение, что каждый из четырех атомов кислорода выделяет одинаковое количество тепла, то и тогда эта формула ведет к явной нелепости. Именно она приводит к заключению, что водород имеет в присутствии вещества $\overset{\cdot\cdot}{\ddot{S}}$ сродство бо́льшее, чем то, которое связывает между собою элементы этого гипотетического вещества; далее, что несмотря на столь большую разницу в силах сродства, кислород, однако, упорно присоединяется к безводной серной кислоте ($\dddot{S}$), а не переходит к водороду ($Ħ$), хотя с последним он выделяет 4350 единиц тепла, а с $\dddot{S}$ — только 2601 [42].

Чтобы ясно понять неприемлемость этой гипотезы, стоит только вспомнить, с какой легкостью водород, уже находящийся в связанном состоянии (т. е., который уже потерял часть своего теплорода), отнимает кислород у серной кислоты. Например, стоит только ввести сероводород в трубку, стенки которой смочены гидратом серной кислоты ($\dot{Ħ}\dddot{S}$), как тотчас наблюдается выделение свободной серы, про-

исхождение которой не вызывает каких-либо сомнений; почти в тот же момент вы ощущаете весьма сильный запах сернистой кислоты, выделяющейся на другом конце трубки. Г-н А. Фогель [43] указывает даже, что этот процесс прекращается только тогда, когда кислота оказывается разведенной тремя атомами воды *. Более того, утверждают даже, что сероводород отнимает кислород от сернистой кислоты.

Еще бо́льшие затруднения появляются, если предположить, что в присутствии $\ddot{\ddot{S}}$ находится калий. Поскольку калий при взаимодействии с кислородом выделяет гораздо больше тепла, чем водород, мы вынуждены были бы считать, что соединение $\ddot{\ddot{S}}$ остается устойчивым в присутствии калия, тогда как мы знаем, что в $\dot{K}\ddot{\ddot{S}}$ кислород передается калию.

Таким образом, у защитников теории, считающей, что водусодержащие кислоты являются водородными кислотами, остается только одна гипотеза, а именно, что количество выделяющегося теплорода не является постоянной величиной. Если немного подумать над этой гипотезой, то, как можно быстро убедиться, она сводится к тому, что элементы в этих соединениях удерживают часть своего теплорода, который, согласно нашему предположению, должен бы выделиться. А так как это может быть допущено только для составных частей тех соединений, которые обладают менее устойчивым строением и легко переходят в соединения другого строения с выделением тепла, то я думаю, что самые яростные защитники этой теории отступили бы при попытке приложить эту гипотезу к сульфату калия.

Как видно из вышесказанного, каждое заимствованное из другой области знания соображение, которое привело бы к принятию формулы $K\ddot{\ddot{S}}$ (оксисульфион калия — Даниэль [44]; сульфатоксид — Грэм), дает нелепый результат и, следовательно, основано или на неправильном принципе или на неправильном его применении.

---

* Handbuch der theoretischen Chemie von Leopold Gmelin, 1827, T. I, стр. 318.—[Гесс].

85) Недавно появилась замечательная работа г-на Даниэля *. В этой работе, которую я считаю образцом беспристрастного научного мышления, г-н Даниэль, при помощи постоянного элемента, изучил действие гальванического тока на растворы солей. Он включил в цепь два прибора для разложения, из которых один был простой вольтаметр, содержащий серную кислоту, а второй — вольтаметр, разделенный на две ячейки, соединенные между собою согнутой трубкой, которая была наполнена соляным раствором. Даниэль нашел, что оба вольтаметра выделяли равные количества газа, т. е. в каждом из них разлагалось одинаковое количество воды. Когда он извлек раствор соли из каждой ячейки вольтаметра, то обнаружил, что там произошло разложение соли и перенос ее составных частей. Количество кислоты, перенесенной к цинкоду, было эквивалентно или почти эквивалентно выделившемуся кислороду, а количество основания, перешедшее к платиноду, было эквивалентно выделившемуся водороду. Чтобы объяснить сущность этого опыта, автор заменил простой вольтаметр стеклянной трубкой, внутри которой находился хлористый свинец, поддерживаемый в расплавленном состоянии. На платиноде осадился свинец, в то время как на цинкоде, покрытом графитом, выделился хлор. Количество выделившегося свинца было эквивалентно тому количеству водорода, которое выделилось в вольтаметре с двумя ячейками, содержащем раствор соли.

Из этих опытов следует, что поскольку одна и та же сила, действуя при одних и тех же условиях, не может производить в одном месте одно действие, а в другом — действие вдвое большее, то появление газа в вольтаметре с ячейками обусловлено вторичным процессом, который можно объяснить только следующим образом: сернокислый калий есть, собственно говоря, $K + \ddot{S}$. Ток переносит K к платиноду, где он разлагает воду и выделяет водород, а $\ddot{S}$ к цинкоду, где образуется водусодержащая серная кислота с выделением кислорода

* Ф. Даниэль. Об электролизе вторичных соединений. [On the electrolysis of secondary Compounds. Philosophical Transactions, 1839, стр. 99 и 1840, стр. 209.— Гесс].

Этот результат находится, как мы видим, в явном противоречии с тем результатом, к которому приходят термохимическим путем. Это заставило меня тщательно проверить его правильность.

86) Совершенно очевидно, что вывод, который я только что сделал, приемлем лишь в предположении, что вольтаметр дает некоторую абсолютную меру действия гальванического тока. Насколько мне известно, ничто не дает права допустить такое предположение; более того, оно базируется на другой более существенной гипотезе *, а именно: сила, которая держит элементы связанными в каком-нибудь сложном соединении, в точности равна той силе, которая соединяет элементы в простом электролите.

Здесь имеет место «petitio principii»[45].

Если бы эта гипотеза, принятая за основу всей системы, была правдоподобной, мы еще могли бы предаваться иллюзии; но против этой гипотезы говорят все аналогии химии. Мы пока почти ничего не знаем о природе химического сродства. Однако, если нам будет дозволено сделать заключение из всех относящихся сюда фактов, то мы скажем, что во всяком случае это сродство действует не в одинаковой степени между всеми веществами.

Отсюда неизбежно следует, что все опыты, которые были приведены в качестве доказательств, должны быть подвергнуты толкова-

---

* Ясность, с которой выражается г-н Даниэль, не оставляет у читателя никаких сомнений. В его труде на странице 108 мы читаем: «В самом деле, при обсуждении результатов всех этих опытов мы должны принять в качестве основного принципа то, что сила, измеренная при помощи ее определенного действия в какой-либо одной точке цепи, не может совершить больше, чем эквивалентное количество работы в какой-либо другой точке той же самой цепи. Сумма сил, при помощи которых удерживается любое число ионов в сложном электролите, может быть только равна той силе, которая удерживает элементы в простом электролите, подвергнутом электролизу в одно и то же время в той же цепи. Поэтому мы не можем допустить, что после разложения воды остается избыток силы, который может быть использован для разложения соли».— [Гесс].

нию, совершенно отличному от того, какое было сделано ранее. Я возьму только единственный пример, а именно, упомянутые уже мною опыты г-на Даниэля. Тот же самый ток в одном аппарате выделяет один атом свинца и один атом хлора, а в другом — один атом водорода, один атом кислорода, кроме того, один атом калия и один атом серной кислоты. Таким образом, мы имеем два атома на одной стороне и четыре на другой, и нас стараются уверить, что два равно четырем! Для того чтобы оправдать это утверждение, говорят, что атом кислорода и атом водорода являются вторичными продуктами. Очевидно, в понятии «вторичный продукт» и лежит ключ к загадке. Этому понятию придают такое значение, которого химия не допускает. Предположим для ясности, что хлористый свинец полностью растворим в эфире или в какой-либо другой жидкости, которая не разлагается действием тока. При пропускании тока свинец осадится, а образовавшийся свободный хлор поглотится жидкостью; вместо хлора выделится равный ему объем хлористоводородной кислоты. В этом случае можно с полным правом сказать, что хлористоводородная кислота есть вторичный продукт. Однако нужно заметить, что этот вторичный продукт не образовался даром; половина хлора осталась в жидкости и заменила там равный объем водорода. Сумма выделившихся (освободившихся) элементов остается точно такой же: происходит только замещение. Если даже сила, которая, согласно нашим предположениям, способна выделить только два атома, проявила все свое действие, то все же она никак не может выделить четыре атома. Так понимает химия вторичные действия. Она допускает наличие превращений, но ни в коем случае не удвоение действия, которое стояло бы в противоречии с наиболее надежно установленными принципами теории эквивалентов.

87) Если некоторые из моих читателей, которые может быть еще недостаточно оценили все значение прекрасной теории замещения г-на Дюма [46], будут сомневаться в законности моих аргументаций и будут апеллировать к этой теории, как это уже имело место, то я им замечу, что теория замещения по своей сущности совпадает с теорией

эквивалентов и не может никогда вступить в противоречие с ней. Однако вернемся опять к труду г-на Даниэля [47].

Этот искусный исследователь, который ничем не пренебрегает, чтобы уяснить себе вопрос до конца, указывает, что термометр, погруженный в вольтаметр с ячейками, где происходило разложение соли, показывал температуру в 130° F (54,4° C), в то время как термометр, погруженый в простой вольтаметр, дал только 67° F (19,4°C). Вспомнив выводы из моих термохимических исследований, мы увидим, что освобождение серной кислоты, с одной стороны, и калия, с другой,— не может происходить без соединения с определенным количеством теплорода, которое тем самым остается незамеченным при наблюдении. Из этого следует, что наблюдаемое выделение тепла меньше истинного. Поэтому совершенно ясно, что *сумма произведенного действия* не одна и та же в обеих аппаратах.

88) Необходимое заключение из этого результата — следующее: некоторая часть тока проходит в один из аппаратов, не вызывая там заметного действия. Это заключение подтверждается первыми опытами г-на Фарадея [48], который нашел, что разложение начинается не раньше, чем ток достигнет определенной степени интенсивности [49], а также и многими другими опытами, которые знаменитый исследователь толковал иначе. Поскольку всякого автора можно упрекнуть только в том, что его предложение основано на petitio principii, то для него остается один исход: сослаться на то, что он предчувствовал правду. Однако, как только его выводы окажутся в противоречии с другими фактами, необходимо подвергнуть эти выводы тщательному изучению. Опыты нашего коллеги г-на Якоби *, которые устанавливают зависимость между отклонением магнитной стрелки и количеством газа, выделяемым вольтаметром, нисколько не теряют от этого своей ценности. Однако они могут дать абсолютную меру не в большей степени, чем вольтаметр, который (если мне будет позволено сделать это сравнение) является при измерении силы тока

* Bulletin scientif. de l'Acad. de St-Pbg., 1839, т. V, p. 353.— [Гесс].

таким же прибором, каким термометр — для измерения тепла, а именно, термометр показывает температуру, а не абсолютное количество тепла.

Надеюсь, легко понять, что моим намерением отнюдь не является продолжать дело, которым уже овладели столь искусные руки, и что мне достаточно указать причины, по которым я не могу признать правильным заключение, применимое, по мнению некоторых, для объяснения строения солей; оно находится в противоречии с моими термохимическими исследованиями.

89) Я раньше уже нашел (§ 12), что, когда серная кислота, состав которой выражен формулой, соединяется с некоторым числом атомов, которое также там указано, то отношение количеств выделяющейся теплоты может быть выражено следующими числами:

$$\dddot{S} + \dot{H}\ 8$$
$$\dddot{S}\dot{H} + \dot{H}\ 2$$
$$\dddot{S}\dot{H}^2 + \dot{H}\ 1$$
$$\dddot{S}\dot{H}^3 + \dot{H}^3\ 1$$
$$\dddot{S}\dot{H}^6 + \dot{H}^4\ 1$$

Отсюда видно, что третий прибавленный атом воды выделяет единицу тепла. Однако, как поведет себя эта единица, для которой мы раньше нашли число, отвечающее 38,9, если продолжать разбавлять серную кислоту? Мы видим, что требуется еще как раз три атома воды для того, чтобы выделить это количество тепла, если мы воспользуется кислотой $\dddot{S}\dot{H}^3$.

Дело заключалось в том, чтобы знать, сколько тепла выделяет четвертый, пятый, шестой атом воды. Вначале можно было думать, что четвертый атом выделяет половину того, что выделяет третий, и т. д. для всех прочих. Но твердо установленная граница в три атома воды, дающая единицу тепла, или 38,9, показывает, что этого не может быть. Вопрос может быть решен только опытным путем. Однако количество выделяющейся теплоты становится очень малым,

а потому погрешность в результатах опыта возрастает по мере того, как уменьшаются количества теплоты. Я получил:

В калориметре	Методом смешения
21,8	21,44
21,2	20,48
20,08	21,20
Среднее . . 21,02	Среднее . . 21,04

Мало вероятно, чтобы эти данные сильно отличались от истинных. Однако как их истолковать? Если допустить, что эти средние величины являются половиной единицы тепла, тогда единица будет равна 42, что, очевидно, является завышенной величиной. При дальнейшем проведении этих опытов для пятого и шестого атома воды я получил числа, о которых не могу сказать ничего определенного; однако ввиду того, что выделение тепла становится слишком слабым, чтобы дать при данном методе исследования хорошие результаты, оставим пока эти исследования и обратим внимание только на четвертый атом воды. Он дает величину, достаточно близкую к половине, так что можно предположить, что указанная разность обусловлена ошибками наблюдения. Однако, чем же порождаются эти ошибки?

Было бы естественно думать, что число 38,9, определенное на основании всего того количества тепла, которое способна дать кислота, может оказаться слишком малым потому, что наблюдение проводилось при бо́льшем повышении температуры; поэтому вполне вероятно, что в этих условиях невозможно избежать тепловых потерь. Итак, я счел необходимым пересмотреть это число. Раньше я приготовлял и испытывал последовательно кислоту состава $\dot{\text{Ħ}}\dddot{S}$, затем $\dot{\text{Ħ}}^2\dddot{S}$, затем $\dot{\text{Ħ}}^3\dddot{S}$ и т. д. Возможно, что уже само приготовление раствора кислоты с определенным содержанием воды было источником ошибок. Мне более не нужно было обращаться к этому способу. Для краткости я буду называть величину 38,9 эквивалентом теплорода. Число эквивалентов теплорода, которое выделяет каждая

кислота, можно считать достоверно известным: остается только точно проверить самый этот эквивалент.

Таким образом, я мог бы взять кислоту любой плотности, только бы ее состав был точно известен. Особенно удобно брать кислоту плотностью 1,84, каковая очень близка по своему составу к кислоте $\dot{\mathrm{H}}\dddot{\mathrm{S}}$. При этой плотности показания ареометра являются очень неточными. Лучше всего разбавлять кислоту известным количеством воды, что позволяет подобрать плотность кислоты и затем вычислить ее состав. Итак, пусть мы нашли, что взятая нами кислота содержит *a* безводной кислоты в состоянии $\dot{\mathrm{H}}\dddot{\mathrm{S}}$ и *b* безводной кислоты в состоянии $\dot{\mathrm{H}}^2\dddot{\mathrm{S}}$. Очевидно, что $\dot{\mathrm{H}}\dddot{\mathrm{S}}$, разбавленная таким количеством воды, какое требуется для получения кислоты состава $\dot{\mathrm{H}}^6\dddot{\mathrm{S}}$, выделяет четыре эквивалента тепла, тогда как кислота состава $\dot{\mathrm{H}}^2\dddot{\mathrm{S}}$, разведенная водой до того же предела, выделяет только два. Таким образом, для вычисления величины эквивалента тепла мы имеем:

$$x = \frac{Mt'}{4a + 2b},$$

где M — масса калориметра с его содержимым, исправленным на теплоемкость воды, а t' — повышение температуры.

При этом существенно отметить, что нужно обратить особое внимание на то, чтобы кислота после опыта имела состав, насколько возможно близкий к $\dot{\mathrm{H}}^6\dddot{\mathrm{S}}$ или $\dot{\mathrm{H}}^4\dddot{\mathrm{S}}$. Я много раз выбирал этот последний состав, полагая, что он должен иметь тенденцию дать несколько преувеличенное значение. Полученные таким образом значения x были:

	38,88
	38,28
	39,03
	38,83
	39,23
Среднее .	38,85

Эти опыты были проведены в калориметре гораздо больших размеров, чем калориметр, которым я пользовался раньше, и количе-

ство взятой кислоты ($\dot{H}\ddot{S}$) колебалось от 1,5 до 2 килограммов. Я думаю, мне позволят опустить все подробности, потому что причины, о которых будет сказано ниже, накладывают на меня обязанность снова предпринять со всей возможной строгостью определение абсолютной величины эквивалента. Найденное для эквивалента число очень близко к тому, которое я получил раньше. Многие опыты, где мне не удалось достичь той точности, какой я хотел бы, заставляют меня предполагать, что деление этого эквивалента не может быть продолжено дальше половины, иначе говоря, что число 38,5 может быть или простым или двойным эквивалентом; но я не могу склониться к той или иной из этих двух возможностей. Это — случай, который часто имеет место при определении эквивалентов весомых веществ. Но если существует неделимый эквивалент, то он не может изменяться от одного вещества к другому; его величина всегда должна быть одна и та же. Чтобы уяснить себе этот важный вопрос, я обратился к азотной кислоте.

ТЕПЛОТА, ВЫДЕЛЯЕМАЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ И ВОДОЙ

90) Еще до моих опытов было известно, что серная кислота образует с водой несколько определенных соединений. Эти соединения различаются достаточно явственными признаками, позволяющими их распознать. Иначе обстоит дело с азотной кислотой. Мы считаем известной кислоту $\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$; достоверно известно существование кислоты $\dot{H}^5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$, наиболее стойкого содержания, единственного, которое перегоняется без разложения. Если перегонять более разбавленную кислоту, то она начинает концентрироваться в реторте до тех пор, пока не достигнет состава $\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$. Если подвергнуть перегонке более крепкую кислоту, то в приемник поступает еще более крепкая кислота до тех пор, пока в реторте останется только кислота состава $\dot{H}^5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$. Таким образом эта кислота является почти единственной, какую легко можно получить.

Чтобы приготовить кислоты $\dot{\bar{\mathrm{H}}}^{2}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{N}}}$, $\dot{\bar{\mathrm{H}}}^{3}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{N}}}$ и т. д., я брал кислоты разных плотностей и смешивал их друг с другом, пока не получал кислоты требуемой плотности. При выполнении этой работы я пользовался таблицами г-на Уре. Ни одно из промежуточных соединений не обладает резко выраженными свойствами, которые позволили бы отличить их друг от друга по признакам, бросающимся в глаза. Только выделяющееся тепло является тем указателем, при помощи которого мы можем установить их действительное существование.

Я только предупредил бы читателя, что с азотной кислотой вообще очень неприятно иметь дело и что из-за самой ее природы все операции с нею значительно осложнены, так что для нее не следует ожидать столь же точных результатов, как для серной кислоты. Как на одну из трудностей, достаточно указать хотя бы на то, что я не мог пользоваться калориметром, так как применять его можно было бы только в том случае, если бы он был внутри сделан из платины. Однако и этой предосторожности еще недостаточно, поскольку необходимо, чтобы один металл возможно более плотно прилегал к другому, а это очень трудно осуществить в приборе, который должен подвергаться изменениям температуры. Вследствие этого я вынужден был ограничиться только методом смешения, каковой может быть проведен в стеклянных сосудах.

Однако этот метод также имеет существенные недостатки, а именно: он предполагает, что смешение двух жидкостей происходит мгновенно, что в действительности, конечно, не может иметь места; он предполагает далее, что термометр показывает температуру в самый момент образования смеси. Ввиду того, что ни одно из этих условий строго не выполняется, устранение возможных ошибок достигается только путем внесения некоторой поправки, которая в этом случае оставляет некоторый простор для произвола.

Сами показания термометра не являются точными. Если воспользоваться очень чувствительным термометром, то большей частью случается, что соприкасаясь с теми областями, в которых смешение произошло еще только частично, он попадает в места, где накопление тепла гораздо более значительно, и показывает температуру

выше той средней температуры, каковую должна приобрести вся жидкость. Температура быстро поднимается на несколько градусов выше той температуры, которую он должен был бы показать. По мере того, как нагретая жидкость равномерно смешивается с избытком воды, который обычно берется, температура вновь понижается. Поэтому не удается наблюдать максимум температуры. Только во время ее падения надлежит уловить ту температуру, которая является средней температурой всей жидкости. Хотя понижение температуры, происходящее вследствие равномерного смешения жидкости, проходит гораздо быстрее, чем то, которое обусловлено начальной потерей тепла от излучения его сосудом (начиная с момента завершения смешения), все же очень трудно в точности установить момент наблюдения. Для этого необходимо выполнить ряд наблюдений, применяя разные термометры. Таких наблюдений я делал по меньшей мере три. Первое — с термометром средней чувствительности, который показывал только целые градусы, а не части их. Времени было достаточно, чтобы жидкость могла полностью перемешиваться до того, как термометр покажет максимум. Это наблюдение позволяло фиксировать истинную температуру до некоторой доли градуса. После этого опыт был повторен при помощи очень чувствительного термометра с делениями до одной десятой градуса и затем, для проверки, с помощью другого — также с делениями до одной десятой градуса, но менее чувствительного. Я взял среднюю температуру этих трех наблюдений.

91) Первой трудностью, с которой я столкнулся, явилось получение азотной кислоты, которая содержала бы только один атом воды. Эта кислота давно известна. Между тем кислоту такой концентрации приготовляют редко, так как она находит весьма малое применение. Старый метод состоял в том, что один атом сухой селитры разлагали одним атомом предельно концентрированной серной кислоты. Позже г-н Филлипс [50] первый указал, что использование двух атомов серной кислоты значительно облегчает процесс. Г-н Митчерлих [51] в своем руководстве по химии приводит тот же способ. В переводе

на язык формул, указанный им процесс протекает следующим образом:



Он предполагает, что кислый сернокислый кали остается гидратированным в реторте. Между тем это не так. Мы уже ранее видели, что состав бисульфата следующий: $\dot{K}\dddot{S}^2 + \dot{H}$. По старым представлениям о строении этой соли, было естественно предположить, что она удерживает воду с некоторой силой. В настоящее же время мы знаем, что эта вода в ней удерживается лишь за счет очень слабого сродства. Поэтому температура, при которой вода начинает выделяться, лишь немного выше температуры плавления этой соли. Если даже допустить заметные различия для этой соли в изолированном состоянии, это, как мы скоро увидим, не дает права делать заключения относительно того, каким образом вел бы себя этот атом воды при более сложном разложении. Я дал задание приготовить концентрированную азотную кислоту очень опытному в подобного рода делах человеку, поручив ему взять точно два атома серной кислоты. Однако полученная кислота не имела желаемой концентрации. Тогда я начал изучать методику получения азотной кислоты. Вот что происходит по моим наблюдениям.

92) Если облить совершенно сухую и мелко растертую азотнокислую соль калия серной кислотой ($\dot{H}\dddot{S}$) в количестве двух эквивалентов, то масса заметно нагревается, и образуются бурые пары, которые являются парами азотистой кислоты и появляются несмотря на то, что селитра совершенно свободна от хлора. Температура смеси повышается настолько, что азотная кислота начинает переходить в приемник. Г-н Берцелиус уверенно утверждает, что азотная кислота после серной обладает наибольшим сродством. Очевидно, что различие в сродстве у обеих этих кислот не настолько велико, чтобы им можно было объяснить это большое выделение тепла.

Совершенно очевидно, что мы не в состоянии составить себе точное представление о том, что происходит во время разложения, если

не учтем количества выделяющегося тепла; поэтому в данном случае необходимо найти источник этого тепла. Выделение тепла происходит как при применении одного атома серной кислоты, так и при пользовании двумя ее атомами. Можно предполагать, что в одном из этих двух случаев вся азотная кислота окажется замещенной, а в другом — только ее половина и что серная кислота образует кислый сернокислый калий вместе с нейтральным. В настоящее время еще не представляется возможным ни утверждать, ни отрицать этот факт; но только количество тепла, выделяемое двумя атомами серной кислоты, которые, следовательно, должны были бы образовать кислую соль со всей массой калия, по-видимому, не пропорционально количеству кислоты. Я взял поэтому среднюю сернокалиевую соль и налил на нее концентрированную азотную кислоту. Тогда произошло выделение тепла, так же как и в противоположном случае. Следует здесь заметить, что, согласно основным положениям термохимии, для того, чтобы некоторая более слабая кислота выделяла более сильную, необходим некоторый внешний источник тепла. Следовательно, между сернокалиевой солью и азотной кислотой образуется некоторое соединение, которое до сих пор не было замечено и которое можно предположить соответствующим кислой сернокалиевой соли. Отсюда следует, что даже при использовании только одного атома серной кислоты создаются все необходимые условия для образования кислой соли и выделения эквивалентного количества тепла. Это объяснение могло бы считаться полным только в том случае, если бы теплота была измерена очень точно, однако в моем распоряжении не имелось пока подходящего для этой цели прибора.

Из вышесказанного следует, что если пользоваться только одним атомом серной кислоты, то вся азотная кислота остается связанной, и что для разложения этого соединения требуется прибегнуть к помощи тепла. Если взять двойное количество серной кислоты, то освобождается определенное количество азотной кислоты, требующее для своего выделения только того количества тепла, которое совершенно необходимо для перехода ее в пар. В обоих случаях некоторая часть этого тепла доставляется самим процессом разложения.

Поэтому понятно, что если взять два атома серной кислоты, то при возможно более осторожном нагревании, перегонка должна была бы проводиться без всякого разложения азотной кислоты. Однако на практике это невозможно, и никогда не удается при приготовлении концентрированной кислоты избежать образования красных паров. В начале этого процесса масса, содержащаяся в реторте, очевидно, представляет собой смесь жидкой кислоты и гранулированной соли. Однако это частичное разложение не представляет серьезного неудобства, ибо в хорошо охлаждаемом конденсаторе кислота образуется легко, и полученный продукт имеет лишь слабо желтую окраску. Именно по причине последнего обстоятельства на фабриках неохотно пойдут на использование двух атомов серной кислоты, ибо большие издержки совершенно не компенсируются.

93) При применении двух атомов серной кислоты процесс перегонки азотной кислоты распадается на две совершенно отдельные стадии. Вначале перегоняется жидкая кислота. Это требует исключительно осторожного нагревания. В этот период перегоняется азотная кислота $\dot{H}\ddot{\ddot{N}}$, содержащая один атом воды. Она составляет почти половину всего количества кислоты. В конце этой стадии перегонки приемник надлежит сменить, ибо после того, как соль начинает плавиться, перегоняется кислота с двумя атомами воды — $\dot{H}^2\ddot{\ddot{N}}$.

Азотная кислота $\dot{H}\ddot{\ddot{N}}$, имеющая бо́льшее сродство к воде, чем кислая сернокалиевая соль, отнимает у последней воду.

94) Смешивая азотную кислоту $\dot{H}\ddot{\ddot{N}}$ с избытком воды, учитывая теплоемкости стекла и жидкости к концу опыта, я нашел, что кислота $\dot{H}\ddot{\ddot{N}}$ выделяет:

	194,8
	192,8
Среднее .	193,8

Поступая таким же образом с кислотой $\dot{H}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$, я получил		158,0
для кислоты	$\dot{H}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	114,2
» »	$\dot{H}^5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	73,3
» »	$\dot{H}^6\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	56,8
» »	$\dot{H}^8\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	37,28

95) По-видимому, нет сомнения в том, что азотная кислота $\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$, будучи смешана с избытком воды, выделяет точно столько тепла, сколько серная кислота $\dot{H}\dddot{S}$. При этом нужно принять во внимание, что требующиеся количества воды различны, потому что второй атом воды у азотной кислоты выделяет только один эквивалент теплорода, третий атом воды — один, а четвертый, пятый и шестой по половине эквивалента каждый; седьмой и восьмой также по полэквивалента. Таким образом, вычисленные величины будут:

		С избытком		Найдено экспериментально
$\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}+\dot{H}$	38,85	$\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	194,25	193,8
$\dot{H}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}+\dot{H}$	38,85	$\dot{H}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	155,40	158,0
$\dot{H}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}+\dot{H}^2$	38,85	$\dot{H}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	116,55	114,2
$\dot{H}^5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}+\dot{H}^2$	19,42	$\dot{H}^5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	77,68	73,3
$\dot{H}^8\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}+\dot{H}^x$	38,85	$\dot{H}^6\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	58,27	56,88
		$\dot{H}^8\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	38,85	37,78

Чтобы проверить, выделяют ли четвертый и пятый атомы воды одинаковые количества тепла, я поставил опыт с кислотой $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}\dot{H}^4$. Эта кислота с избытком воды выделила 98,6 единиц тепла, а так как $2{,}5\times 38{,}84 = 97{,}1$, то мы видим, что предположение оказалось правильным.

96) Если бы мы захотели представить себе вытеснение теплоты при добавлении воды к кислоте при помощи формулы, мы получили бы:

$$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}{}^x\dot{H}\left\{\begin{array}{l} {}^1\dot{H} \\ {}^1\dot{H} \end{array}\right.\left\{\begin{array}{l} {}^1/{}_2\dot{H}\ \ {}^1/{}_2\dot{H}^2 \\ {}^1/{}_2\dot{H} \\ {}^1/{}_2\dot{H}\ \ \text{и т. д.} \end{array}\right.$$

иначе $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}{}^x\dot{H}+2({}^1\dot{H})+3({}^1/{}_2\dot{H})+{}^1/{}_2\dot{H}^2$ и т. д.[52].

До тех пор, пока мы не получим необходимых данных для создания лучших обозначений, я буду указывать выделившееся количество тепла, как это сделано здесь, при помощи цифр, набранных петитом, слева и сверху у символа того вещества, которое, согласно предположению, является причиной выделения.

Азотная кислота дает нам пример замечательной особенности, которая указана в формуле, а именно, мы видим у нее несколько атомов воды, имеющих одинаковый порядок, например, второй и третий; затем четвертый, пятый и шестой. Легко понять, какое влияние когда-нибудь будет иметь этот факт при изучении строения органических веществ. Он является также твердым исходным положением для изучения вопроса о двух- и трехосновных кислотах.

97) Можно спросить себя: каково количество теплоты, выделяемое из азотной кислоты при взаимодействии ее с первым атомом воды? Серная кислота выделяет восемь эквивалентов. С азотной кислотой нельзя поставить непосредственного опыта, так как эта кислота не существует в свободном состоянии. Из таблицы § 68 мы видим, что кислота состава $\dot{\bar{H}}^{8}\overset{\therefore\because}{\bar{N}}$ при насыщении едким кали выделяет 409 единиц тепла. Для кислоты $\dot{\bar{H}}\dddot{S}$ мы нашли 601. Чтобы можно было сравнивать обе кислоты, их нужно, очевидно, брать с одинаковым количеством воды; это значит, что к числу 409 нужно прибавить всю теплоту, которую выделяет $\overset{\therefore\because}{\bar{N}}\dot{\bar{H}}$ при переходе ее в $\overset{\therefore\because}{\bar{N}}\dot{\bar{H}}^{8}$, а так как это количество точно равно четырем эквивалентам, то мы имеем $409 + 4 \times 38,84 = 564,5$. Серная кислота выделяет 601. Разница между обеими величинами равна 37, что, очевидно, равно одному эквиваленту.

С первого взгляда можно было думать, что найденная разница между серной и азотной кислотами, содержащими по одному атому воды, имеет место также и для кислот в безводном состоянии. Однако легко убедиться, что это предположение не может быть справедливым, так как, если взять обе кислоты, содержащие каждая по три атома воды, то они будут выделять совершенно одинаковое количество теплоты. Это количество для серной кислоты равно $601 - 3 \times$

$\times$ 38,84 = 485,5. Прямой опыт (§ 25) дал величину 483,4. Для азотной кислоты эта величина, очевидно, состоит из 409 + 2 $\times$ 38,84 = = 486,6. Следовательно, имеем равенство.

Ряды чисел, которые представляют собой количество теплоты, выделяемой каждой из кислот, различны; одно не дает права делать заключение о другом. Единственное предположение, которое можно считать правдоподобным, это то, что количество теплоты, выделяемое первым атомом воды при взаимодействии с азотной кислотой, лежит в пределах между 2 и 4 эквивалентами.

98) Это знание количества тепла, выделяемого водой из некоторого, до сих пор гипотетического, вещества, на первый взгляд покажется совсем не существенным; между тем оно может привести нас к объяснению одного очень важного для науки явления. Мы допускаем существование многих веществ, особенно многих кислот, которые не могут быть получены в свободном состоянии. Имеем ли мы действительно право допускать возможность существования этих кислот? Где границы таких предположений, которыми в наше время столь часто злоупотребляют?

Азотная кислота могла бы быть наиболее подходящим веществом, чтобы дать некоторую аналогию, которой мы могли бы руководствоваться в этом трудном вопросе. Наполним сосуд азотной кислотой $\dot{H}\ddot{N}$ и опрокинем его в стакан с водой. Обе жидкости находятся в соприкосновении друг с другом, и азотная кислота, как более тяжелая, стремится опуститься вниз; она неизбежно замещается водой. Теплота, которую выделяет последняя, взаимодействуя с азотной кислотой, вызывает разложение части кислоты. Если вы произведете опыт, вливая воду в кислоту $\dot{H}\ddot{N}$, то вы также найдете, что теплота, которая выделяется при прибавлении одного атома воды, разлагает часть кислоты, что можно обнаружить по обильному выделению паров азотистой кислоты. Заметим, что не может быть такого случая, чтобы вода сразу бы равномерно смешалась с более тяжелой кислотой. Допустим, поэтому, что в местах соприкосновения происходит хотя бы частичное образование кислоты состава $\dot{H}^4\ddot{N}$ и, вследствие

этого, выделение 2,5 эквивалентов тепла. Вначале предположим, что выделяется только один эквивалент тепла, и что смесь однородна. Какова будет температура? Так как теплоемкость кислоты $\dot{H}^2\ddot{\ddot{N}}$ равна 0,51, а эквивалент тепла равен 38,84 по отношению к $\dddot{S} = 1$, то количество выделившегося тепла будет 194,23, если положить $O = 100$. Если атом кислоты $\ddot{\ddot{N}}\dot{H}^2 = 902$, то для температуры жидкости мы имеем:

$$\frac{194,26}{902 \times 0,51} = 41,9^\circ .$$

Поскольку нельзя считать жидкость равномерно смешанной и так как $2,5 \times 41,9^\circ = 104,7^\circ$, то, очевидно, что этой температуры более чем достаточно для того, чтобы вызвать частичное разложение кислоты $\dot{H}\ddot{\ddot{N}}$, которая разлагается уже при температуре, близкой к точке кипения; последняя, по г-ну Митчерлиху, равна $+86^\circ$, а теплоемкость кислоты, согласно произведенному мною опыту, равна 0,445.

Поскольку для разложения водусодержащей кислоты требуется столь мало тепла, то, очевидно, что для разложения безводной кислоты его потребуется еще меньше. Мы уже раньше видели, что наименьшее количество выделяющегося тепла, которое можно приписать первому атому, равно двум эквивалентам. Следовательно, нужно, чтобы безводная кислота могла содержать все то количество тепла, которого уже достаточно для разделения ее элементов. Итак, в этом случае следует искать причину невозможности существования безводной азотной кислоты в тепловых соотношениях. Возможно, что и другие вещества ведут себя таким же образом, но во всяком случае, раньше, чем увеличивать число гипотетических соединений, необходимо привести правдоподобные причины невозможности их существования в изолированном состоянии. Мы видели в § 84, что невозможность существования какого-либо соединения в свободном состоянии является утверждением, которое заслуживает в каждом отдельном случае самого внимательного рассмотрения.

99) Выше мы видели, что если серная или азотная кислота соединяется с водой в нескольких пропорциях, то выделяющиеся при этом количества теплоты всегда находятся между собой в простых и постоянных соотношениях.[53]

Величина 38,85, которую мы приняли за единицу, чтобы выразить эти соотношения, совершенно аналогична той, которую для весомых веществ называют эквивалентом. Вполне естественно считать, что если количество теплоты, которое может выделить кислота или любое другое вещество, зависит от природы этого тела, то, с другой стороны, величина теплового эквивалента может зависеть только от самой природы теплорода. Маловероятно, чтобы мы могли в ближайшем будущем определить абсолютную величину этого эквивалента. Однако я думаю, что его относительная величина отныне заслуживает самого большого внимания со стороны физиков. Что же касается термохимических исследований, то большое влияние этой величины обнаруживается здесь явственнее, чем где-либо, и вот его первое следствие: выделение тепла может происходить только в количествах, кратных этому эквиваленту, а отсюда следует, что все точные результаты наблюдений должны делиться без остатка на этот эквивалент. Вполне понятно, что для невесомой материи невозможно достичь абсолютной точности, не всегда достижимой даже для весомых веществ, но все же в хорошо поставленных опытах результат не должен отличаться от истинного более, чем на половину эквивалента. Отсюда вытекает необходимость не только проверить с этой точки зрения все до сих пор полученные экспериментальные данные, но прежде всего попытаться определить сам эквивалент со всей строгостью, которую допускает современное состояние знания и самый характер исследования. Я надеялся провести все эти исследования со всей возможной тщательностью и потому позволил себе опустить в §§ 80 и 81 детали, которые я обязался сообщить несколько позже. Во всяком случае я прошу читателя заметить, что сказанное мною здесь ни в коем случае не имеет целью апеллировать к его деликатности и тем самым заставить меня уклониться от постановки этих опытов. Это оказало бы науке плохую услугу [54].

100) Одним из вопросов, которые сразу приходят в голову, является вопрос о том, какое влияние оказывает на теплоемкость тел выделение из них связанного теплорода. Так как невозможно заниматься термохимическими исследованиями, не определяя постоянно теплоемкости веществ, подвергаемых испытанию, то невольно возникает необходимость продумать этот вопрос. Это ведет также к тому, чтобы рассматривать скрытую теплоту, как связанную, и если то, что нами ранее говорилось о тепловом эквиваленте, является правильным в самом общем виде, то эквивалентные соотношения должны быть применимы и к скрытой теплоте.

Рассмотрим, например, скрытую теплоту парообразования воды, которую принимают равной 535 для одной части воды. Если мы примем один грамм кислорода за атомную единицу, то скрытая теплота одного атома воды, равного 1,12, выразится числом 599,2. Чтобы эквивалент, равный 38,84, отнести к этой же единице, нужно его умножить на 5,01 (соотношение между атомом O и $\ddot{S}$). Тогда тепловой эквивалент выразится величиной 194,6. Таким образом, мы имеем

$$\frac{599{,}2}{194{,}6} = 3{,}07.$$

Это показывает, что три эквивалента теплорода приходятся на один атом водяного пара. Правда, это соотношение не вполне точно, потому что дает отклонение в 0,07; однако, очевидно, что ни одну из этих двух величин нельзя рассматривать, как окончательно установленную. Предположим, например, что 194,6 есть истинный тепловой эквивалент; тогда три эквивалента, содержащиеся в водяном паре, должны дать 583,8 единицы тепла, или на одну весовую единицу воды 521,2 вместо 535. Однако мы знаем, что полученные экспериментальным путем величины колеблются между 510 и 540, поэтому вычисленная нами величина лежит в пределах ошибок опыта. До настоящего времени скрытая теплота была изолированным фактом, которому не было дано никаких теоретических обоснований; вероятно,

это уже не будет иметь места в дальнейшем. Если мы приложим эти рассуждения к теплоте плавления льда, то мы не найдем здесь столь простых соотношений. Но здесь мы остаемся в неведении относительно одного весьма важного фактора, а именно, теплоемкости воды в твердом состоянии [55].



ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ[56]

Продолжение

[Доложено 21 января 1842 г.]

101) Серная кислота представляет собой весьма энергичный реагент; им приходиться пользоваться очень часто, и мы постоянно будем встречаться с ним в наших дальнейших опытах. Поэтому я счел необходимым предпринять еще раз определение количества тепла, ею выделяемого. Этого требуют также и другие соображения. Мои первые опыты дали для теплового эквивалента число 43,8 (§ 3). Позже я получил гораздо меньшие величины — 38,9 и 38,85. Однако, определяя теплоту, выделяемую безводной кислотой, я нашел непосредственно по методу смешения значения 510,1 (§ 11). Если принять 38,9 за единицу, то сумма тепла, выделенного безводной кислотой, равна 504,96. Опыт, который должен был бы измерить наибольшее количество тепла, дал бы слишком большие значения; в то же время вероятная ошибка опыта влияла бы в противоположную сторону. Поэтому наблюдаемая величина должна была оказаться слишком малой. Рассчитывая получить большую точность, я предпринял новые опыты, применяя вещества в больших количествах. Моей целью было изменить отношение поверхности аппарата к его объему. Если не считать бóльших размеров, то мой калориметр был сконструирован по тому же принципу, как мною описано в § 5.

Каждый раз, когда велось наблюдение по термометру, бумажная ширма защищала аппарат от действия теплоты тела. Что же

касается поправки на потерю тепла, происходящую во время опыта, то я определил ее следующим образом. Опыт IV дал такие результаты наблюдений температуры:

Температура воздуха +21 °C.

Начальная температура воды	15,95°	в 11	час.	6	мин.
	21,00°	» 11	»	8	»
	26,00°	» 11	»	12	»
Максимум	26,23°	» 11	»	15	»
	26,15°	» 11	»	30	»

Было достаточно двух минут, чтобы температура аппарата стала равной температуре окружающего воздуха. Через две минуты она держалась столько же времени выше температуры воздуха, сколько времени она была ниже последней. Я принял, что эти два интервала компенсируют друг друга. Итак, с 11 часов 10 минут до 11 часов 15 минут, т. е. в течение 5 минут, имело место падение температуры. Но затем потребовалось 15 минут, чтобы температура упала с 26,23° до 26,15°, т. е. на разность температуры, равную 0,08°. Я принимаю поэтому на третью часть времени третью часть потери, т. е. 0,026 в качестве поправки. Она неточна, и при помощи интерполяционной формулы, выведенной из ряда наблюдений над охлаждением аппарата, можно было бы дать ей бо́льшую видимую точность. Однако я скоро убедился, что эта точность была бы лишь кажущейся. Действительно, во время опыта воду в аппарате необходимо постоянно перемешивать. Потеря и приобретение тепла, кроме всех других причин, существенно зависят от движения, сообщенного воде. Это движение производилось настолько равномерно, насколько позволяло перемешивание рукой. Но для нахождения более точной поправки движение должно быть строго равномерным. Тот, кто хотя бы немного подумает над поставленной задачей, найдет, что за определенными границами точности на пути ее решения встают все новые трудности; он согласится со мной, что главным образом надлежит обратить внимание на то, чтобы требуемая поправка была насколько

возможно малой. В нашем случае она состояла в увеличении 10°28 на 0,026, т. е. достигала

$$\frac{3}{1000}.$$

102) Особенного внимания требует другой источник ошибок, а именно, состав применяемой для опытов кислоты. Я определял его всегда при помощи ареометра (§ 89) с учетом температуры жидкости.

Поэтому нужно было проверить показания ареометра, а также наиболее важные точки таблицы Уре. Все эти предварительные исследования были сопряжены с большой затратой времени. Наконец, после того, когда я, насколько это было в моей власти, застраховал себя от источников ошибок, я получил для теплового эквивалента следующие данные:

№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
43,89	42,90	43,46	47,20	46,60	40,00	45,80	41,80

Среднее из этих данных (данные для шестого опыта не были приняты во внимание) равно [57]:

44,26.

103) Я еще не могу полностью доверять этой средней величине. При всех своих опытах я исходил из кислоты плотностью 1,84, а расчеты были проведены по формуле (§ 89)

$$\frac{Mt'}{ya+zb}=x,$$

где y и z — числа, пропорциональные количеству выделившейся теплоты в зависимости от количества взятой воды.

Все зависело, таким образом, от определения содержания воды во взятой для опытов кислоте. Но я убедился, что это определение

не легче, чем определить количества выделившейся теплоты. Поэтому я решил снова приготовить растворы кислоты определенного состава. Нужно готовить их до тех пор, пока они не будут точно соответствовать заданному составу, и только после этого применять их для опыта.

Далее, я работал по методу смешения. Объем воды, взятой для смешения ее с кислотой, попеременно был равен 1 и 5 литрам. Таким образом, я работал с двумя стеклянными сосудами. Они были точно взвешены, и вносилась поправка на теплоемкость, согласно числу, полученному Реньо [58]. Примененный термометр был проверен путем сравнения его с нормальным термометром физического кабинета. Наконец, что касается поправок к удельной теплоемкости смеси, то мне казалось, что не следует определять теплоемкость путем непосредственного опыта, поскольку смесь была сильно разбавлена, ее теплоемкость должна была приближаться к единице, и каждая могущая быть ошибка при ее определении была бы увеличена во много раз. Я предпочел допустить, что теплоемкость смеси есть среднее из теплоемкости воды и кислоты. Так, например: количество взятой воды равно 5000 г, кислоты $\dot{H}^6\ddot{S}$ — 705 г. Теплоемкость взятой кислоты = 0,6157. Следовательно:

$$\begin{array}{r} 434{,}1 \\ 5000 \\ \hline 5434{,}1 \end{array}$$

Плотность полученной смеси равна 1,04. Каждая полученная при непосредственном определении ошибка распространяется на всю массу; между тем, при этом методе она падает только на сравнительно незначительную часть смеси. Обратим внимание на то, что, если взять настолько охлажденную воду, чтобы ее конечная температура превышала температуру окружающего воздуха не больше, чем на два градуса, то при этом не потребуется введения поправки на потерю теплоты. Действительно, смешение происходит в течение 20, самое большее 30 секунд, а для того, чтобы термометр показал понижение температуры на 1 градус, требуется более 7 минут.

104) Результаты получились следующие:

		Примененная кислота		Пропорциональные числа
№	1	$\dot{H}^3\ddot{S}$	95,2	2
№	2	$\dot{H}^8\ddot{S}$	93,16	2
№	3	$\dot{H}^4\ddot{S}$	76,97	2
			21,30	
№	4	То же	77,5	2
		» »	21,3	
№	5	$\dot{H}^6\ddot{S}$	47,8	1
№	6	То же	46,73	1
№	7	» »	46,30	1
№	8	$\dot{H}^2\ddot{S}$	134,2	3
№	9	То же	132,2	3
№	10	$\dot{H}\ddot{S}$	45,0	1
№	11	То же	46,76	1
			884,42	19
		Среднее . . .	46,55	

Необходимо заметить, что так как для кислоты состава $\dot{H}^4\ddot{S}$ не получается кратного в виде простого числа, то к полученному числу было прибавлено число 21,3, отвечающее количеству теплоты, выделившейся при переходе $\dot{H}^3\ddot{S}$ в $\dot{H}^4\ddot{S}$. Тогда полученная сумма составит точно две части. Что же касается опытов 10 и 11, то ввиду того, что кислота не точно отвечала составу $\dot{H}\ddot{S}$, эквивалент был вычислен по ранее упомянутой формуле, а потому для этого опыта был взят только один эквивалент.

105) Исходя из этой средней величины, мы видим, что кислота состава, определяемого формулой, с избытком воды выделяет следующие количества теплоты:

	Найдено	Вычислено	Умноженное на 5,01
$\dot{H}\ddot{S}$	229,41	232,75	1166,5
$\dot{H}^2\ddot{S}$	134,20	139,65	699,8
$\dot{H}^3\ddot{S}$	94,18	93,10	466,5
$\dot{H}^6\ddot{S}$	46,94	46,55	235,25

Что касается теплоты, выделенной безводной кислотой, то она остается той же самой, равной 510,1, что составляет 11 эквивалентов, или 512,05. Первый атом воды выделяет шесть эквивалентов теплоты. Ввиду того, что эти величины вычислены по отношению к произвольной единице ($\ddot{S} = 1$), их нужно умножить на 5,01, чтобы привести к весу кислорода, принятому в качестве единицы. Для безводной кислоты величина тогда станет равной 2565, а для водусодержащих кислот данные приведены в последнем столбике вышеприведенной таблицы.

106) Итак, калориметр все время давал числа, которые были меньше истинных. Весьма важно было знать, вызывается ли это особенностями конструкции калориметра или свойствами изучаемых веществ. В первом случае все числа, получаемые в этом аппарате, нуждаются во введении поправок. Чтобы выяснить этот вопрос, я поставил сравнительные опыты, добавляя к кислоте растворы щелочи, и получил в точности те же числа. Это меня убедило, что калориметр дает правильные результаты. Затем я нашел, что в калориметре в случае серной кислоты обязательно получались заниженные результаты, когда кислота разбавлялась водой, вследствие того, что невозможно прибавить к ней такие количества воды, которые вытеснили бы из нее полностью всю теплоту.

Я обращаю на это особое внимание, так как долгое время испытывал в этом отношении неуверенность.

107) После того, как соотношения для серной кислоты были установлены, у меня сразу появился вопрос, имеют ли место те же зависимости и для азотной кислоты. Уже в § 90 я указал на трудности, которые присущи методу смешения, когда он применяется в определенных пределах. Я нашел, что большую часть этих трудностей можно избежать, если объем взятой жидкости будет сильно увеличен. Наибольшее влияние на результаты опытов оказывает то, что истинное содержание кислоты трудно определить в точности.

108) Ниже приводим результаты проведенных опытов.

Кислота			Стекло, с поправкой на теплоемкость воды	Вода	Повышение температуры	Выделившаяся теплота в перерасчете на один атом кислоты
Состав и плотность	Количество	Теплоемкость				
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}\dot{H}$ (1,51)	226,5	0,455	308	5000	5,15°	1002,5
	151,0	0,455	136,9	1150	14,8°	1085,0
	444	0,514	308	5000	6,4°	719,8
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}\dot{H}^2$ (1,485)	222	0,514	308	5000	3,2	704,8
	709,9	0,5889	308	5000	5,7	513,4
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}\dot{H}^4$ (1,42)	213	0,5889	136,9	1000	8,2	542,8
	198	0,720	136,9	1000	2,6	262,5
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}\dot{H}^8$ (1,32)	660	0,720	308	5000	1,9	262,5

109) Из этой таблицы видно, что кислота состава $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}\dot{H}^8$ выделяет половинное количество того тепла, которое выделяет кислота состава $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}\dot{H}^4$, а эта кислота, в свою очередь,— половину того тепла, которое выделяет кислота $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}\dot{H}$. Поэтому я думаю, что, не делая значительной ошибки, возможно принять для количеств выделившейся теплоты следующие значения (кислота предполагается смешанной с избытком воды):

$\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ 1050 или 6×175
$\dot{H}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ 700 » 4×175
$\dot{H}^4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ 525 » 3×175
$\dot{H}^8\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ 262,5 » $1,5\times175$

При выполнении всех этих опытов я следил за тем, чтобы температура жидкости не превышала больше чем на два градуса температуру окружающего воздуха. Опыты, результаты которых приве-

дены в § 95, были проведены в меньших масштабах. Я нашел, что кислота $\dot{H}\ddot{\bar{N}}$ выделила 194,25, что, будучи отнесено к O = 1, даст 973,3. Существенно знать количество тепла, выделяемое $\dot{H}\ddot{\bar{N}}$, смешанной с избытком воды; и в этот раз, я думаю, нет оснований опасаться заметных отклонений. Из всего этого видно, что величина, которую я назвал выше эквивалентом тепла, не одинакова у обеих кислот. Более сильная кислота выделяет больше тепла.

110) Я воспользуюсь этим случаем, чтобы указать на одно невольное упущение. В § 92, рассматривая количество теплоты, выделенной при смешении сернокалиевой соли и азотной кислоты, я сделал заключение, что должно существовать соединение сернокалиевой соли с азотной кислотой. Считаю нужным заметить здесь, что существование этого соединения было с несомненностью установлено исследованиями Жакелена [59], которому удалось выделить его в свободном состоянии [Annal. de Chim. et de Phys. T. LXX, p. 318— [Гесс].

111) Выше (§ 78—86) я занимался вопросом о строении сульфатов. Это значило взяться за столь же трудный, сколь и важный вопрос, и, когда я, вопреки моему желанию, убедился в невозможности подтвердить свое мнение прямыми опытами, я обратился к косвенному методу доказательства. При этом я был вынужден сделать предположение, что третий атом кислорода в серной кислоте должен выделять меньше тепла, чем каждый из двух предыдущих. Это предположение должно было быть доказано; только таким путем можно было прийти к полной уверенности. В § 83 я говорил о многих опытах, поставленных в этом направлении. Поэтому легко понять, какое значение я придавал успешному решению вопроса. Наконец, после многих тщетных попыток я увидел, как это часто случается, что один из самых простых путей приводит прямо к цели.

112) Прежде всего следует приготовить совершенно чистый углекислый свинец, затем разложить его на слабом огне; тогда мы получим желтую окись свинца, которая содержит самые незначительные

следы углекислоты и представляет собой крайне измельченную массу. Если смешать полученный таким образом окисел с серным цветом, не подвергая его сильному растиранию и, главное, сжатию, а затем собрать смесь в кучу и поджечь, то происходит быстрое воспламенение. По окончании опыта находим, что только поверхность кучки плохо окислилась, а масса внутри ее превратилась в сульфат свинца, смешанный с окислом. Чем меньше избыток окиси свинца, тем хуже удается операция, даже в атмосфере кислорода. Я нашел, что смесь 1 части серы с 50—60 частями окиси свинца является самой подходящей. Если содержание окиси свинца меньше, то всегда можно опасаться, что даже в кислороде образуется немного сернистой кислоты; это сказывается на результатах опытов. Я поставил опыт со сжиганием в калориметре. Кислород подавался сбоку, вследствие чего сгорание было неполным.

Привожу подробности опыта.

Аппарат с водой соответствовал		10 963 г воды
Окись свинца 302 г × 0,05		15,1
Сера	4,25×0,2	0,85
	Сумма m	= 10 978,9
Начальная температура $t = 17$ °C	mt	= 186 630
Конечная температура $t' = 18,9$ °C		

При этом образовалось немного сернистой кислоты. Остаток, обработанный разбавленной азотной кислотой для извлечения из него всего избытка окиси свинца, состоял из 36,1 сернокислого свинца, который содержал 3,828 г серы; из общего количества серы в 4,25 г выделилось 0,422 г в виде сернистой кислоты. Таким образом, после проведения опыта мы имеем:

Аппарат	10 963,0
Окись свинца 276×0,05	13,8
Сернокислый свинец 36,1×0°,87	3,1
	$m' = 10\,979,9$

Выделившаяся во время опыта теплота равна $m't' - mt = 20\,890$. Часть этой теплоты выделилась в результате образования сернистой кислоты. Так как при сгорании одного грамма серы выделяется 2601 единица тепла, то при сгорании 0,422 г серы надлежит из 20 890 вычесть 1097,6 единиц тепла. Разность 19 793 и есть то тепло, которое выделилось при переходе серы в сернокислый свинец.

При расчете на 1 г серы получаем 5171 единицу тепла.

Другой опыт был поставлен с теми же количествами веществ. Следует заметить, что температура воздуха в этот день была в точности та же, что и во время предыдущего опыта; она была равна 18,2°. Аппарат был приведен к температуре 17° С, в конце опыта она дошла до 19°. При разнице температур в один градус между аппаратом и окружающим воздухом тепловой обмен шел очень медленно. На этот раз кислород подавался в аппарат сверху, чтобы равномерная струя этого газа обмывала всю поверхность смеси; поэтому сгорание было полное. Вследствие этого не понадобилось ничего вычитать, так как не произошло образования сернистой кислоты. Расчеты такие же, как и в первом опыте, дали на 1 г серы 5174.

113) Полученная величина состоит из нескольких слагаемых; во-первых, из теплоты образования серной кислоты, затем из той величины, которая соответствует теплоте, выделяющейся при взаимодействии серной кислоты с окисью свинца. Таким образом, для получения конечного результата нужно знать величину одного из этих слагаемых. Этим мы и займемся.

С первого взгляда кажется, что очень легко соединить окись свинца с серной кислотой; но иначе обстоит дело с определением выделяющегося при этом тепла. Если воспользоваться разведенной кислотой, то соединения или вообще не происходит, или оно происходит очень медленно, и это делает невозможным определение выделяющейся теплоты. Если же кучку окиси свинца смочить концентрированной серной кислотой, то сначала мы видим, что

кислотой пропитывается вся окись свинца до самых нижних ее слоев; затем смесь нагревается до такой степени, что начинают вырываться пары серной кислоты, и тогда нередко верхние слои окиси воспламеняются при взаимодействии с парами кислоты. Таким образом, возможно достичь цели, применяя крепкую кислоту. Многие поставленные в калориметре опыты показали мне, что взаимодействие никогда не протекает должным образом, если основание и кислота были взяты в количествах, требуемых для их взаимного насыщения. Нужно, чтобы одно из этих веществ преобладало, и в этом случае удовлетворительные результаты получаются при избытке кислоты. Я воспользовался для смешения медным цилиндром, укрепленным вертикально в середине ящика калориметра. Через крышку цилиндра проходила латунная трубка, которая выступала над поверхностью воды в калориметре и благодаря которой внутренность цилиндра была в соприкосновении с внешним воздухом. Эта трубка была настолько широка, что через нее мог быть пропущен стержень мешалки, предназначенный для ускорения перемешивания массы; кроме того, через эту трубку можно было вливать серную кислоту. Кислоту можно было вливать только постепенно. Вода в калориметре приводилась в движение при помощи приспособленной для этой цели мешалки.

Несмотря на то, что вся предназначенная для опыта кислота была влита и смесь достаточно перемешана, все же имело место только частичное взаимодействие. Температура вначале быстро поднималась, но затем ее ход замедлился, и максимум очень долго не устанавливался, поэтому и показания термометра, и поправки на потерю тепла калориметра были мало надежными. Это становится понятным, если принять во внимание, что постоянное выделение тепла, происходящее внутри калориметра, в определенный момент достигает такого уровня, при котором оно становится почти равным потере тепла аппаратом.

Все это делало эксперимент бесполезным. Нужно было или иметь возможность остановить процесс по своей воле, или отказаться от поставленной цели. К счастью, использование воды дало в этом от-

ношении удобный способ исследования. В тот момент, когда повышение температуры начинало замедляться, добавка внутрь цилиндра достаточного количества воды вызывала мгновенное выделение тепла, и температура достигала заметного максимума. Это обусловливалось тем, что кислота, будучи слишком сильно разбавленной, не успевает в достаточном количестве соединиться с окислом за тот короткий промежуток времени, в течение которого они еще находились в соприкосновении.

Вода выполняла еще другое, не менее важное назначение. Для того, чтобы сделать вывод из опыта, было обязательным знать, сколько окисла насытилось кислотой и сколько его осталось несвязанным. Если бы мы хотели непосредственно определить количество образовавшегося сульфата, то необходимо было бы удалить из остатка свободную кислоту путем промывания его водой. Но раньше, чем это произошло, количество сульфата заметно увеличилось бы, не говоря уже о трудностях точного взвешивания осадка, имеющего вес не менее 300 г. Отсюда следует, что необходимо выбрать другой способ, а этот способ и дает вода. Знать точно количество введенной в аппарат кислоты не представляет никаких трудностей. В аппарат вливают воду, хорошо перемешивают мешалкой, и, как только достигнут максимум температуры, открывают крышку и сливают жидкость с осадка. Для получения большей точности отфильтровывают количество жидкости, достаточное для точного определения ее плотности [60]. Операция не нуждается в быстром проведении за исключением сливания жидкости с осадка, которое не представляет затруднения, и поэтому ее можно проводить не спеша.

Зная вес прилитой кислоты и ее состав, можно вычислить количество содержащейся в ней воды. Количество прилитой воды также известно, а так как в процессе приливания вода не может потеряться, и так как образуется только не содержащая воды соль, то вся вода содержится только в жидкости. Определив плотность жидкости и зная соотношение кислоты и воды, мы имеем все, что необходимо для определения количества свободной кислоты, а отсюда и количества образовавшегося сульфата.

114) Остается еще одна трудность, которую нужно преодолеть, а именно, найти наиболее простой способ истолкования полученных результатов. Если бы я не видел в этом реальной трудности, я мог бы избежать изложения мелочей, утомительных для читателя. Однако мы ежедневно можем видеть, как делаются неправильные заключения. Нельзя считать хорошим экспериментатором того, кто не умеет истолковывать опыты. В термохимии нет ничего легче, чем заблуждаться в выводах. Поэтому нужно изложить читателю все необходимые детали так, чтобы он был в состоянии указать автору на возможные неправильные заключения, которых автор не сумел избегнуть.

115) Результаты трех опытов следующие:

	I	II	III
Окись свинца	306,4	306,4	306,4
Кислота плотностью 1,845	368	368	368
В ней: безводной кислоты	298,27	298,27	298,27
В ней: воды	69,70	69,70	69,70
Прибавленная вода . . .	500	600	600
Начальная температура аппарата	14,5°	15°	14,05°
Конечная температура в калориметре	20,8°	21,5°	20,55°
Конечная температура смеси, содержащейся внутри аппарата . . .	21,5°	22,1°	21,6°
Повышение температуры калориметра t'	6,3°	6,5°	6,5°
Повышение температуры внутри аппарата t'' . .	7°	7,1°	7,55°
Плотность жидкости в конце опыта	1,267	1,233	1,233

	I	II	III
Кислота, связанная с окисью свинца . . .	60,0	62,9	62,9
Аппарат с водой с пересчетом на теплоемкость воды [Водяное число.— *Ред.*]	—	10 574,27	—

116) Для того, чтобы вычислить результаты этих опытов, необходимо обратить внимание на следующее: 1) вода в калориметре, предназначенная для поглощения выделяющегося тепла, и вода, прибавленная внутри аппарата для разбавления кислоты, всегда должны иметь одну и ту же температуру; 2) смесь, находящаяся внутри аппарата, всегда имеет несколько более высокую температуру, чем остальная масса калориметра, а потому, если мы не хотим продолжать опыт слишком долго, то необходимо вычислять отдельно количество тепла, соответствующее внутренней массе, и количество тепла, соответствующее остальной части аппарата; 3) указанное выше количество окиси свинца с поправкой на ее удельную теплоемкость считалось эквивалентным 26,75 г воды, а серной кислоты — 128,8 г воды.

117) Таким образом получаются числа, которые выражают общее количество тепла, выделившееся при опыте. Совершенно очевидно, что эти количества тепла будут завышены за счет всего количества тепла, выделившегося при добавлении воды. Это количество могло бы быть вычислено в каждом опыте; но для этого следовало бы предположить, что при помощи калориметра получаются в точности те же данные, какие дала бы кислота при методе смешения. Такое предположение недопустимо. Кроме того, плотность жидкости ясно показывает, что кислота отдала не всю теплоту, которую она могла бы отдать при взаимодействии с водой, если бы таковая была взята в большем количестве. Итак, нужно было, насколько возможно, избегать предположений. Я предпочел определить непосредственно опытным путем, сколько выделит тепла взятое количество

кислоты, когда она в результате достаточного прибавления воды будет приведена к той же самой плотности. Имеем:

Для опыта I

Выделившаяся теплота	71 205
Теплота, полученная добавлением воды	53 541
	17 664

Разделим это число на вес кислоты, которая соединилась с окисью свинца, т. е. на 60. Тогда мы получим избыток тепла, который выделила одна часть серной кислоты при соединении с окисью свинца, по сравнению с тем количеством тепла, которое она выделила при соединении с водой. Для того, чтобы отнести эту величину к O = 1, ее нужно умножить на 5,011.

Количество тепла, отнесенное к одному эквиваленту 1475.

Для опыта II

Выделившаяся теплота	74 094
Теплота, полученная добавлением воды	56 137
	17 957

Количество тепла, соответствующее одному эквиваленту 1432

Для опыта III

Выделившаяся теплота	74 434
Теплота, полученная добавлением воды	56 137
	18 297

Количество тепла, соответствующее одному эквиваленту 1457.

118) Итак мы нашли:

1475; 1432; 1457. Среднее 1454,6.

Это число выражает разность между теплом, выделенным водой, и теплом, выделенным окисью свинца. Следовательно, чтобы знать все количество тепла, нужно к теплу, выделившемуся при взаимодей-

ствии окисла с безводной кислотой, прибавить количество тепла, выделенное водой, т. е. 2565 (§ 105). Таким образом, безводная серная кислота, соединяясь с окислом свинца, выделяет на один атом 4014 единиц тепла.

119) В § 112 мы видели, что 1 г серы при переходе в сернокислый свинец выделяет 5174 единицы тепла, поэтому один эквивалент серы выделяет 10 405

Тепло при соединении $\dot{Pb} + \dddot{S}$ 4014
Тепло при окислении серы 6391

Но нам известно (§ 82), что теплота, выделяющаяся при образовании одного эквивалента сернистой кислоты, равна 5202. Если вычтем это число из числа, выражающего общее количество теплоты, выделяющейся при окислении серы, то остается 1189 единиц тепла, выделенного третьим эквивалентом кислорода.

В действительности это число еще слишком велико, потому что оно заключает в себе теплоту конденсации сернистой кислоты, и эту теплоту следовало бы прибавить к теплоте, которая выделяется при образовании сернистой кислоты. Мы видим, что третий атом кислорода, содержащийся в серной кислоте, выделяет меньше теплоты, чем каждый из двух предыдущих.

120) Так как мы знаем еще один термический элемент в строении серной кислоты, то я отсылаю читателя к высказанным в § 84 соображениям[61] и ограничусь тем, что представлю выделение тепла по стадиям, согласно той и другой гипотезам:

Состав $\dddot{S} + \dot{\bar{H}}$		Состав $\ddddot{S} + \bar{H}$	
$S + 2O$	5202	$S + 2O$	5202
$SO^2 + O$	1189	$SO^2 + O$	1189
$\dot{\bar{H}}^2 + O$	4350	$SO^3 + O$	1189
$\dddot{S} + \dot{\bar{H}}$	1400	$\ddddot{S} + \bar{H}$	4561
	12 141		12 141

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ СЕРНОКИСЛОГО ЦИНКА

121) Нет сомнения, что было бы крайне интересно знать все детали расхода тепла, выделяющегося при образовании какой-нибудь соли. Я считаю, что в настоящее время из всех солей наиболее подходящей для этой цели является серноцинковая соль. Это меня и побудило приступить к ее изучению. Эта соль в кристаллическом состоянии имеет состав $\dot{\mathrm{Zn}}\ddot{\mathrm{S}} + 7\dot{\mathrm{H}}$. Уже давно известно, что она в сухом месте выветривается и теряет 6 $\dot{\mathrm{H}}$. Однако последний атом воды удерживается со значительной силой. Поэтому, согласно справедливым замечаниям г-на Грэма, ей приписывают строение $\dot{\mathrm{Zn}}\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{H} + 6\dot{\mathrm{H}}$.

122) При растворении кристаллической соли в воде происходит поглощение тепла. Ввиду того, что количество поглощающегося тепла очень мало, опыт, который имел своей целью измерить это тепло, мог быть проведен только по методу смешения. Следующая таблица дает: 1) вес стеклянного сосуда, исправленный на его теплоемкость, т. е. его водяное число, выраженное в граммах; 2) количество растворенной соли; 3) количество воды, взятой для растворения соли; 4) теплоемкость полученной смеси, определенную непосредственно экспериментальным путем; 5) наблюденное понижение температуры; 6) результат, вычисленный для одного эквивалента соли при O = 1.

Водяное число стеклянного сосуда	Количество растворенной соли	Количество взятой воды	Теплоемкость раствора	Понижение температуры	1 атом сульфата $\dot{\mathrm{Zn}}\ddot{\mathrm{S}} + 7\dot{\mathrm{H}}$ поглощает теплоты
65	63,87	800	0,9611	—1,0°	250,5
43	63,8	400	0,9074	—1,6°	251,8
65	102,1	400	0,9136	—1,6°	253,3
65	100	800	0,9136	—1,6°	252,7
65	100	800	0,9136	—1,5°	236,9
65	100	800	0,9136	—1,6°	252,7
				Среднее	254,4

123) Для определения количества теплоты, которая выделяется при взаимодействии $\dot{Zn}\ddot{S}Ħ$ с $6Ħ$, я растворил, как и в предыдущих опытах, соль, содержащую только один атом воды. Но, чтобы удостовериться, что выветрившаяся соль действительно содержит только один атом воды, я прокалил несколько граммов ее. Полученный осадок составил 89,86%. По Берцелиусу, он должен бы быть 89,9%. Следовательно, выветрившаяся соль действительно содержала только один атом воды.

Водяное число стеклянного сосуда	Вес растворенной соли	Вес взятой воды	Теплоемкость раствора	Повышение температуры	1 атом сульфата $\dot{Zn}\ddot{S}Ħ$ выделяет тепла
65	34,04	800	0,98	2,1°	604,9
45	25,09	400	0,9335	3,0°	589,4
65	62,3	837,7	0,9136	3,75°	592,2
65	62,3	837,7	0,9136	3,8°	600,2
65	62,3	837,7	0,9136	3,7°	584,3
65	52,3	837,7	0,92	3,2°	599,6
				Среднее	596,6

124) Чтобы получить количество теплоты, выделившейся при взаимодействии безводной соли с первым атомом воды, я растворял безводную соль в воде.

Водяно число стеклянного сосуда	Вес соли	Вес воды	Теплоемкость раствора	Повышение температуры	1 атом безводной соли выделил тепла
65	56,0	844	0,9136	7,6°	1202
65	34,04	800	0,9611	4,6°	1177
65	56,0	844	0,9136	7,55°	1194
65	40,0	602,4	0,9136	7,4°	1200
				Среднее	1193

125) Окисел цинка, предназначенный для реакции с серной кислотой, с целью определения количества кислоты, выделяющейся при этом взаимодействии, был приготовлен путем сжигания металла. Окисел не был совершенно чист, он оставлял нерастворимый осадок около 1,86 процента. Все нижеприведенные количества этого окисла исправлены на величину. Опыт был проведен в калориметре. Для этих опытов нельзя применять концентрированную кислоту. Однако, если пользоваться слабой серной кислотой, то нельзя ею обливать сухую окись цинка, так как при этом почти мгновенно образуется твердая масса, которая очень медленно растворяется. Лучше предварительно смешать в калориметре окисел с достаточным количеством воды. При этом совершенно не выделяется теплоты. Сначала делают отсчет по термометру, а затем вливают кислоту, которую я брал с содержанием шести атомов воды $\dot{H}^6\ddot{S}$. При вычислении результатов этих опытов я, согласно экспериментальным данным г-на Реньо, принял теплоемкость окиси цинка равной 0,1248; теплоемкость взятой серной кислоты я принял равной 0,6157. Далее, я предположил, что в соответствии с плотностью образовавшейся жидкости ее теплоемкость составляется из теплоемкостей ее составных частей. Нельзя пока утверждать, что это предположение совершенно точно. Однако в данном случае отклонение от истинного значения должно быть очень незначительным.

Приводим данные опыта:

	I	II	III
Температура окружающего воздуха	19 °C	19°	17°
Температура жидкости *перед* опытом	17,1	15,9	12,2
Температура жидкости *после* опыта	20	20,3	17,7
Повышение температуры	2,9	4,4	5,5
Взятая окись цинка	86,7	131,8	168
Вода, добавленная внутрь . . .	300	300	500
Взятая кислота $\dot{H}^6\ddot{S}$	211,5	423	423
Аппарат и вода	10427	10427	10427
Теплота, выделенная 1 атомом окиси цинка $\dot{Zn}$	1879	1883	1822

Существенно заметить, что эта величина содержит еще все то тепло, которое выделила бы кислота $\dot{H}^6\ddot{S}$ при взаимодействии ее с водой. Должно также отметить, что после того, когда вся окись цинка растворилась, в растворе оставался более или менее значительный избыток кислоты, и что теплота, которую эта кислота выделила, не имеет отношения к целям нашего исследования. Это необходимо принять в расчет и отнести полученное тепло к серной кислоте, которая достаточно разведена водой. Тогда получается:

Опыт I	1633,5
Опыт II	1630,8
Опыт III	1563,0
Среднее	1609,1

126) Для того, чтобы вычислить теплоту, выделяющуюся при взаимодействии $\dot{Z}n$ с $\ddot{S}$, прибавим всю теплоту, выделенную водой и кислотой, и получим: 1609,1

Теплота, выделенная водой (§ 105) 2566,0

4175,1

Теплота, выделенная при взаимодействии $\dot{Z}n\ddot{S}$ с $7\dot{H}$ (§ 124) 1193,0

Таким образом теплота, выделенная при взаимодействии $\dot{Z}n$ с $\ddot{S}$ 2982,1

127) Что касается теплоты, выделенной при окислении цинка, то Дюлонг поставил три опыта в этом направлении и получил

для одного литра кислорода . . . 7599; 7378; 7753.
для одного грамма кислорода . . . 5307; 5153; 5414.

Я считаю, что следует принять среднее из этих чисел; оно равно 5291.

128) Таким образом теплота, выделенная при образовании сульфата цинка, равна

$\mathrm{Zn} + \mathrm{O}$	5291
$\mathrm{S} + \mathrm{O}^3$	6391
$\dot{\mathrm{Zn}} + \dddot{\mathrm{S}}$	2982,1
$\dot{\mathrm{Zn}}\dddot{\mathrm{S}} + \dot{\text{Ħ}}$	596,6
$\dot{\mathrm{Zn}}\dddot{\mathrm{S}}\dot{\text{Ħ}} + 6\dot{\text{Ħ}}$	850,8
	16 111,3

Из этого количества тепла 254,4 единицы были поглощены при растворении соли. Подразумевается, что число, которое выражает количество выделившегося тепла, относится к тому месту, которое в формуле занимает знак +.

129) Вышеприведенная таблица содержит результаты стольких вычислений и опытов, что не представляется возможным полностью ей доверять; если бы экспериментатор в подобном случае не ощущал никакой неуверенности, то он легко допустил бы ошибки. Необходимо найти средство для проверки. Это средство напрашивается само собой, а именно: получить то же соединение по другому методу. Таким методом в данном случае является растворение цинка в кислоте; по этой причине я предпочел воспользоваться сульфатом цинка.

О РАСТВОРЕНИИ ЦИНКА В КИСЛОТАХ

130) Если мы имеем в виду получить водород или желаем изучить процессы, происходящие в гальваническом элементе, нам приходиться прибегать к растворению цинка в кислоте. Это растворение сопровождается выделением тепла, которое было бы полезно знать в точности. Два года тому назад я пытался его определить; однако я не имел отправной точки и не знал, с чем связать полученные результаты.

Как среднее из результатов 15 опытов я нашел тогда, что один атом кислоты $\dot{H}^6\ddot{S}$ выделяет 545 единиц тепла ($\ddot{S} = 1$); эта величина, будучи отнесена к O = 1, дает

для одного атома цинка	2731
теплота, выделяемая кислотой	233
	2498

Я повторил опыт, чтобы убедиться, получу ли опять то же число, и после введения всех поправок получил 2529 и 2531.

131) Растворить ли в серной кислоте окись цинка или взять металлический цинк — в обоих случаях образуется один и тот же продукт, хотя процессы и будут различны. Таким образом, мы можем сравнить количества теплоты, израсходованной в обеих случаях. Получаем равенство, в котором в обеих частях находится один и тот же член, представляющий собой теплоту, израсходованную при образовании серной кислоты; его мы сократим.

Первое число выражает, очевидно, количество теплоты, выделившейся при окислении цинка и количество теплоты, выделившейся при растворении окиси цинка. Вторая величина состоит, естественно, из теплоты, выделившейся при растворении металла, плюс некоторая неизвестная величина. Эту величину мы нашли равной 4371, что почти равно теплоте, выделяемой при окислении водорода. Но очевидно, что при образовании сернокислого цинка растворением цинка, металл окисляется не свободным кислородом, а кислородом, который при взаимодействии с водородом выделил некоторую часть своего тепла. Таким образом, чтобы получить сумму тепла, нужно прибавить всю теплоту, выделяемую при образовании воды, и не принимать в расчет водород. Так как это осуществляется само собой, нам остается только произвести указанное сложение. Получим:

Zn + O	5291	и	H^2 + O	4350
$\dot{Zn} + \ddot{S}\,aq$	1609		$Zn + \ddot{S}\,aq$	2529
	6900			6879

Разность этих чисел, равная 21, лежит в пределах ошибок опыта. Невероятным было бы считать, чтобы все ошибки изменяли результат только в одном направлении. Из всех этих величин, мне думается, наименее сомнительной, является та, которая соответствует растворению окиси цинка в кислоте, а затем та, которая соответствует растворению металла в кислоте.

132) Мне кажется, что в интересах науки надлежит настаивать на этом методе проверки. Разрозненные опыты не дают никаких гарантий. Самое трудное, конечно, не ввести самого себя в заблуждение.

В столь сложном вопросе нужно все время сомневаться в собственных своих суждениях, а поэтому такая проверка, основанная полностью на *принципе постоянства сумм тепла*, становится весьма ценной. В данном случае это положение принесло мне большую пользу. Я пришел не сразу к столь хорошо согласующимся результатам, и начал думать, что теплота, которая выделяется при растворении окиси цинка в серной кислоте, была равна 1882. Однако, так как расчеты, основанные на принципе постоянства сумм, не дали в этом предположении достаточно близких результатов, я вынужден был снова пересмотреть мои вычисления. Тогда я нашел, что, так как кислота была взята в избытке, то часть выделенного тепла должна была быть отнесена на ее счет. После вычитания этого количества тепла я установил, что истинное число равно 1654. Совпадение оказалось удовлетворительным, так как отклонение составило всего 66 на 6900. Однако после того, как я применил иной способ проверки, о котором скажу ниже, я установил, что при растворении окиси цинка в разведенной серной кислоте количество выделяющейся теплоты составляло от 1606 к 1610. В поисках причин такого расхождения я нашел, что поправка, внесенная на выделение теплоты кислотой, была сделана на основании числа, принятого для серной кислоты ранее, и что, исходя из величины, принятой в § 105, исправленный результат определения будет, как упомянуто, равен 1609 [62].

133) С целью внесения исправлений я попытался определить количества теплоты, выделяющейся при растворении окиси цинка в серной, азотной и хлористоводородной кислотах. Все эти опыты были проведены по методу смешения, т. е. выполнены без помощи калориметра. Вполне понятно, что кислоты были полностью разбавлены водой и что выделившаяся теплота относилась уже только к окиси цинка. Для каждого эквивалента цинка я получил:

Серная кислота . . . . . . 1605; 1598; 1636. Среднее 1610.
Азотная кислота . . . . . 1474; 1476; 1468. Среднее 1472.
Хлористоводородная кислота 1251; 1275; 1300. Среднее 1275,3

134) Одновременно с определением количества теплоты, выделившейся при растворении цинка в серной кислоте, я провел несколько опытов с соляной кислотой, и нашел, что один эквивалент цинка выделил . . . . 2185.

Принимая в расчет количество теплоты, выделяющейся при растворении окиси цинка в соляной кислоте, указанное в предыдущем параграфе, мы получим:

$$\begin{array}{ll} \text{Zn} + \text{O} = 5291 & \text{Zn} + \cancel{\text{H}}\cancel{\text{Cl}} = 2185 \\ \dot{\text{Zn}} + \cancel{\text{H}}\cancel{\text{Cl}} = 1275 & \cancel{\text{H}}^2 + \text{O} = 4350 \\ \hline \qquad 6566 & \qquad 6535 \end{array}$$

135) Мне остается еще проверить одну величину, именно, полученную в результате соединения серной кислоты с окисью свинца (§ 118). Эта величина была найдена равной 1454. Чтобы ее проверить, я исходил из принципа термонейтральности (§ 69) и стал искать две соли, которые были бы совершенно термонейтральны, т. е. которые, будучи смешаны, взаимно распадаются без малейших изменений температуры. Удостоверившись предварительно путем наблюдения, что это действительно имеет место при смешении растворов серноцинковой и азотносвинцовой соли, я стал искать необходимые термические элементы.

136) Я нашел путем смешения, предполагая, что кислота, полностью разведена водой и не выделяет более теплоты:

Окись свинца и азотная кислота . . . . 1320.

Итак, мы имеем:

$$\dot{\mathrm{Zn}}\ddot{\mathrm{S}} = 1610 \qquad \dot{\mathrm{Zn}}\ddot{\overline{\mathrm{N}}} = 1472$$

и так

$$\dot{\mathrm{Pb}}\ddot{\overline{\mathrm{N}}} = 1320 \qquad \dot{\mathrm{Pb}}\ddot{\mathrm{S}} = 1458$$

$$2930 \qquad 2930$$

Читатель, который обдумает полученные результаты, заметит сразу, что все эти числа содержат одну неизвестную нам величину. Эта та теплота, которая, как мы должны предполагать, поглощается при переходе окиси цинка и окиси свинца в растворенное состояние. Зато, в свою очередь, сернокислый свинец, осаждаясь, должен выделять теплоту, и все же термонейтральность имеет место. Что же касается растворения окиси цинка, то легко понять, что это не может оказать влияния на результаты, так как этот процесс протекает в прямом и в обратном направлениях. Иначе обстоит дело с растворением окиси свинца, каковое происходит только в одном направлении и не имеет места в другом. Таким образом, если несмотря на нерастворимость сернокислого свинца не замечается изменения температуры раствора, то отсюда следует, что должна существовать какая-то температурная компенсация, и эта компенсация может вызываться теми количествами воды, каковые в обеих случаях соединены с солями. Эти количества не одинаковы. Сернокислый цинк содержит семь атомов воды, тогда как азотнокислый цинк только шесть, следовательно, один освобожденный атом воды должен поглощать теплоту. Из сказанного вытекает необходимость в проведении специального исследования для выяснения этого вопроса.

137) В последнее время внимание физиков, занимающихся изучением гальванического элемента, обращено между прочим и на тепловые явления, происходящие в нем. Я напомню читателю хотя бы об одном интересном труде, который г-н Джоуль [63] опубликовал

в октябрьском номере 1841 г. Philosophical Magazine. [О теплоте, выделяемой металлическими проводниками электричества и элементами батареи.— Гесс]. Г-н Джоуль указывает, что для того, чтобы иметь правильное представление о теплоте, производимой в элементе (in the cell), необходимо исключить все тепло, обусловленное неэлектролитическими источниками. Он считает доказанным, что соединение какого-нибудь окисла с кислотой принадлежит к этому роду источников, а потому считает необходимым ввести в наблюденное количество тепла поправку на все то количество, которое выделяется при растворении окиси цинка в кислоте. Автор поставил много опытов по определению этого количества теплоты и нашел, что в среднем 100 гран окиси цинка при растворении в серной кислоте выделяют количество теплоты, достаточное для повышения температуры двух фунтов воды на 3,44° F. После проведения соответствующих пересчетов находим, согласно г-ну Джоулю, что количество выделившейся теплоты, приходящееся на один атом цинка, равно 1108. Мы же нашли его равным 1610. Следовательно, найденная им величина преуменьшена в отношении 11 : 16.

Г-н Джоуль нашел, что действие гальванического элемента повышает температуру двух фунтов воды на 4,6° F. Поправка на теплоту, выделившуюся при взаимодействии окиси цинка с кислотой, равна, если ее отнести к количеству растворенного металла, 2,5°. Итак мы видим, что 4,6° — 2,5° = 2,1° представляет температуру нагрева, зависящего от действия гальванического элемента. Но я замечу, что внесенная им поправка меньше истинной в отношении 11 : 16, т. е. она должна быть равна 3,63; поэтому на долю теплоты, обусловленной гальваническим действием, остается всего 0,97.

С термохимической точки зрения очевидно, что этому опыту необходимо дать совсем другое толкование. В действительности растворился цинк, и выделенная при его растворении теплота равна 2529. Значит она относится к поправке, указанной атором, как 11 : 25, и это дает 5,68°. Опыт г-на Джоуля даже не учитывает общего количества выделившегося тепла, и не может его учесть, ибо его прибор не был рассчитан на такое количество тепла.

Было бы весьма существенно, как мне кажется, твердо установить, является ли гальванический ток самостоятельным источником тепла. Для этого необходимо учитывать все количество тепла, выделяемое при растворении металла в кислоте. Это количество не зависит от природы сосуда, в котором происходит растворение, так как я получал совершенно те же самые числа, пользуясь как стеклянной посудой, так и медным аппаратом [64].



ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ[65]

Продолжение

[Доложено 21 октября 1842 г.]

ВОЗРАЖЕНИЯ НА ЗАМЕЧАНИЯ Г-НА ГРЭМА О СТРОЕНИИ СУЛЬФАТОВ

138) На заседании Лондонского Химического Общества, состоявшемся 18 января 1842 г., г-н Грэм сделал сообщение о строении сульфатов, которое начинается словами: «Профессор Гесс и доктор Эндрьюс[66] приложили результаты своих последних исследований, относящихся к количеству теплоты, выделяющейся при химических соединениях, к проверке справедливости теории о строении кислых и двойных солей, опубликованной мною раньше их работ, и *замечательно*, что они оба пришли к противоположным выводам».

Действительно, я думал, что, исходя из результатов некоторых опытов, приведенных в моих термохимических исследованиях (§ 73), я доказал несправедливость теории Грэма. Ввиду того, что г-н Эндрьюс пришел к результатам, совершенно противоположным моим, г-н Грэм, возвращаясь к тому же вопросу, повторяет несколько опытов Эндрьюса, производит новые и считает правой ту сторону, которая разделяет его взгляды. Многие читатели, которые недостаточно внимательно следили за моими исследованиями, могут, пожалуй, подумать, что вопрос идет о весьма специальном случае, не представляющем общего интереса. Я хочу, чтобы они стали на другую точку зрения.

139) С того времени, как постоянные и кратные соотношения нашли свое выражение в атомистической теории, при помощи аналитических методов были найдены, вначале в минеральном царстве, некоторые аналогии в составах веществ. Эти аналогии в переводе на язык простых формул представили столько же различных типов. Открытие изоморфизма показало, что большинство элементов в этих сложных веществах может быть замещено некоторыми другими, причем существенные свойства, тип соединения остаются неизменными. Эта абстракция необходимо должна была оказать большое влияние на развитие науки, ибо, опираясь на нее, можно показать, что два вещества, хотя и состоят из различных элементов, но составлены из них аналогичным образом, и их строение одинаково. Каково же это строение? На это указанный принцип не может ничего ответить.

140) Поскольку этот принцип был применен только к изучению минеральных веществ, случаи замещения одного элемента другим были весьма редкими, потому что здесь, если можно так выразиться, преобладают внешние признаки. Но когда превосходные исследования г-на Дюма дали этим замещениям все то развитие, какое допускает подвижность элементов органического вещества, представление о типе, обобщающем некоторые свойства основных реакций [67], стало служить одним из наилучших средств для ориентировки и позволило проследить аналогии строения во всех ответвлениях этого обширного лабиринта. Однако характер принципа от этого нисколько не изменился; его значение расширилось, но существо его осталось то же, и он всегда в конце концов сводится к тому, что говорит нам: «такие-то вещества построены аналогичным образом», не уточняя их построения. Так, например, в вопросе, построена ли такая соль, как сернокалиевая, из металлического окисла и кислоты, как думал Лавуазье, или из металла и солеродного вещества, как предполагал Дэви,— не сделано ни одного шага вперед. Здесь наука встречает преграду, через которую она не в силах перешагнуть, хотя нет никакого сомнения, что, если бы вопрос был бы решен для одного

случая, тем самым он был бы решен и для многих других, уже вполне установленных.

141) Подобные рассуждения привели меня к мысли, что для того, чтобы перешагнуть эту преграду, нужно искать другие средства, чем те, которые были применены до сих пор. Я вскоре увидел, что среди явлений, сопровождающих всякое химическое соединение, имеется одно весьма существенное, которое не было достаточно изучено,— именно, выделение тепла. Я уже несколько раз возвращался к этому вопросу, что видно из доклада, прочтенного мною в Академии в 1831 г. Однако только в 1839 г., после более продолжительных размышлений, мне пришло в голову, что как раз явления, мало бросающиеся в глаза, могут быть наиболее поучительными. После некоторых поисков я остановился на измерении количеств теплоты, выделяемых при соединении серной кислоты с водой в различных пропорциях. Я увидел с полной несомненностью, что атом, удерживаемый с наибольшей силой, есть именно тот, который выделяет наибольшее количество тепла. Это подкрепило мое мнение, что количество выделяющейся теплоты может служить мерой степени сродства.

142) Еще задолго до меня было замечено, что реагенты, которые обладают наиболее сильным сродством, являются вместе с тем и такими, что их соединение сопровождается бросающимися в глаза явлениями. Но это общее замечание не было основано на точных опытах и измерениях, и выводов из него не сделали. Я полностью убежден, что, если бы Лавуазье жил дольше, он никогда бы не оставил этого пути. Однако судьба решила иначе, и когда гораздо позже Дюлонг снова поставил вопрос о количествах выделяющейся теплоты, он был похищен у науки раньше, чем раскрыл те тайны природы, которые он, может быть, заметил.

143) Продолжая свои исследования, я установил, между прочим, что каким бы путем ни совершалось соединение,— имело ли оно место непосредственно, или происходило косвенным путем в несколько

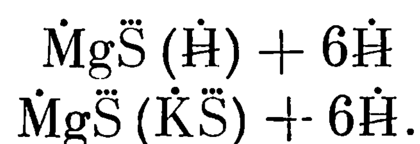
приемов,— количество выделившейся при его образовании теплоты всегда постоянно. Этот принцип настолько очевиден, что если бы я не считал его уже доказанным, я нисколько не задумываясь принял бы его за аксиому. Между тем, несмотря на его очевидность, следует постоянно повторять его, потому что, как я неоднократно смогу показать, бо́льшая часть ошибок, которые совершают при исследовании тепловых связей, происходит в конечном счете от забвения этого принципа.

144) Из всех соединений, образование которых я изучал, я встретил только одно, на примере которого был ясно поставлен вопрос о составе соли. Это кислая сернокалиевая соль. Имеются две гипотезы о ее строении. Берцелиус и вместе с ним бо́льшая часть нынешнего поколения, рассматривают эту соль, как двойную соль $\dot{K}\ddot{S} + \dot{\overline{H}}\ddot{S}$. Грэм же, напротив, считает ее за $\dot{\overline{H}}\ddot{S}(\dot{K}\ddot{S})$. Эта гипотеза — более новая и, по-видимому, имеет то существенное преимущество, что показывает, как образуется это соединение.

Изучая количество тепла, выделяющегося при образовании этой соли, я, мне кажется, доказал, что обе эти гипотезы неверны, и я приписываю элементам некоторое другое распределение. Это и есть то, что оспаривает Грэм, причем он опирается не только на прежние доводы, но прибегает также и *к количествам тепла*. Таким образом, он вступает в дискуссию на тех же основаниях, но приходит к другому конечному результату. Итак, речь идет о том, чтобы установить, совместимы ли явления, наблюдаемые при выделении тепла, с обеими мнениями, или же одно из них основывается на неправильных доводах и непроверенных фактах. Здесь не столь важно, прав ли г-н Грэм или я, а важно знать, являются ли положения, которые вытекают из тепловых явлений, более могущественным средством для изучения природы, чем те, которыми наука могла располагать до сих пор. Отсюда ясно, что необходимо пересмотреть вопрос о самого начала.

145) Уже давно известно, что некоторые соли, содержащие кристаллизационную воду, могут выветриваться или при обычной

температуре, или при сравнительно невысоких температурах. Иные из этих солей теряют не всю воду, которую содержат, а часто удерживают один атом, который может быть удален только при прокаливании. Это, например, имеет место для серномагниевой соли. Г-н Грэм присовокупил к этому новый факт. Он показал, что, если к раствору этой соли прибавить нейтральную сернокалиевую соль, то она замещает как раз тот атом воды, который ею удерживается с наибольшей силой:

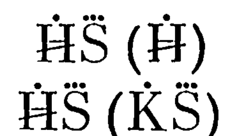


$$\dot{\mathrm{Mg}}\ddot{\mathrm{S}}\,(\dot{\mathrm{H}}) + 6\dot{\mathrm{H}}$$
$$\dot{\mathrm{Mg}}\ddot{\mathrm{S}}\,(\dot{\mathrm{K}}\ddot{\mathrm{S}}) + 6\dot{\mathrm{H}}.$$

Чтобы этот атом воды отличить особо, г-н Грэм называет его **местосольной водой,** а чтобы лучше отметить ее роль, он нам говорит, что она предназначена природой для подготовки образования двойных солей. Он находит, что атом местосольной воды и сернокалиевая соль эквивалентны в отношении строения обеих вышеуказанных солей. Далее, по его мнению, «вполне разумно ожидать, что местосольная вода заменится сернокалиевой солью без выделения тепла». Этот вывод, кажется мне, заключает petitio principii и имеет двоякий смысл, который скрыт в слове эквивалент. Действительно, одно вещество может вытеснять другое, занимать его место и быть его эквивалентом в отношении местоположения, т. е. так сказать, в смысле механического построения. Однако вещество, которое вытесняет другое, предполагается более мощным, чем вытесняемое. Поэтому маловероятно, чтобы в другом отношении,— в отношении силы, которая удерживает их в соединении,— оба они были эквивалентными. Так, например, в сульфатах $\dot{\mathrm{A}}\mathrm{g}\ddot{\mathrm{S}}$; $\dot{\mathrm{K}}\ddot{\mathrm{S}}$; $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{u}\ddot{\mathrm{S}} + 5\dot{\mathrm{H}}$, $\dot{\mathrm{Mg}}\ddot{\mathrm{S}}\dot{\mathrm{H}} + 7\dot{\mathrm{H}}$, все основания, согласно обычному пониманию, занимают одни и те же места, но разве вправе ли мы поэтому предположить, что они могут перемещаться без выделения тепла? Разве мы не должны по крайней мере обратиться к опыту, прежде чем составить себе предвзятое суждение?

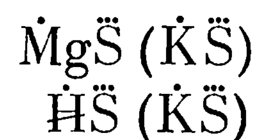
146) От этого по меньшей мере смелого заключения г-н Грэм переходит к некоторому предположению. Он считает, что двугидрат

серной кислоты и кислая сернокалиевая соль построены аналогично:



Однако ничто нам не говорит, что эта аналогия действительно существует. Почему сернокалиевая соль не замещает так же хорошо первый атом воды, как и второй? Если написать символы в определенном порядке, то получается аналогия; но откуда следует, что это размещение, которое свободно может производиться на бумаге, действительно имеет место и в природе?

Здесь г-н Грэм призывает на помощь, высказывая новое предположение. Он полагает, что следующие две соли построены одинаково:



Г-н Грэм считает их двойными солями. Это предположение совершенно произвольно и основывается только на построении формул. Вот, однако, как он это доказывает: так как в тех случаях, когда две нейтральных соли образуют двойную соль, не происходит никакого выделения тепла, то естественно предположить, что не происходит никакого выделения тепла и при образовании кислой сернокалиевой соли, так как она — двойная соль. Отсюда наглядно видно, куда может привести подобная аргументация; но вот что я должен добавить по чистой совести: я не имею никакого намерения сделать упрек именно г-ну Грэму, так как в химии есть много теорий, имеющих не лучшие обоснования. Бывает и так, что смелое заключение оказывается в согласии с опытом; тогда его можно счесть предвидением высшего порядка. По мнению г-на Грэма, опытом доказано, что соединение двух солей при образовании некоторой двойной соли не сопровождается выделением тепла. Я не буду обсуждать этого вопроса, не имея опытных оснований, которые бы дали мне на это право. Однако д-р Эндрьюс находит, что переход нейтральной

соли в кислую не сопровождается выделением тепла. Это было бы блестящим подтверждением Грэмовской теории! Поэтому он повторяет опыт и подтверждает правильность его, что стоит в явном противоречии с результатами моих исследований.

147) Г-н Грэм упрекает меня в том, что я не нашел нужным поставить прямой опыт; при этом я будто бы сказал, что хотя при смешении сернокалиевой соли с $\dot{\text{H}}\ddot{\text{S}}(\dot{\text{H}})$ и происходит выделение тепла, однако я готов согласиться, что результат может быть обманчив, потому что только часть кислоты будет превращена в кислую соль, остающаяся же часть кислоты, будучи разбавлена освобождающейся водой, должна выделить некоторое количество теплоты. Я должен заметить на это, что не выражал сомнения в той форме, как мне это приписывает г-н Грэм; если он снова прочтет § 74 моих исследований, то убедится, что я поспешил опровергнуть прямым опытом возражение, которого ожидал со стороны читателей. Впрочем, я вполне убежден, что эта маленькая неточность в цитате ни в коем случае не является намеренной. Но мне кажется более важным то, что я в § 75 поместил результаты опыта, правда, не прямого, которые привели меня к вполне определенному заключению, а г-н Грэм не обратил на это никакого внимания.

Способ, которым я тогда пользовался, не позволял мне поставить прямых опытов, и потому я исходил из *принципа постоянства сумм*. Я взял готовую кислую сернокалиевую соль и разложил ее водным раствором аммиака. Если бы второй атом серной кислоты при соединении с сернокалиевой солью не выделил теплоты, то ясно, что при его насыщении аммиаком должно было бы выделиться все то тепло, которое дала бы свободная кислота при соединении с аммиаком; если это не имело бы места, то разница должна была бы отвечать тому количеству теплоты, которое было затрачено на образование кислой соли. Величина, полученная опытным путем, была равна 406. Та же аммиачная жидкость, насыщенная до предела разбавленной серной кислотой, дала то же самое число. Итак, непосредственный результат опыта был тот, что количество выделив-

шейся теплоты оказалось одно и то же, был ли аммиак насыщен разбавленной кислотой или же кислой сернокалиевой солью. Заключение, которое я отсюда вывел, состоит в том, что и серная кислота выделила бы ранее то же самое количество тепла, независимо от того переходит ли она в состояние полностью разбавленной кислоты или же в состояние кислой соли. Итак, опыт был весьма прост, и указанное заключение есть непосредственное из него следствие. Полученный конечный результат исследования не мог бы уклониться от истины. Единственный источник ошибки — это твердое состояние кислой соли, тогда как второй атом серной кислоты становится жидким, переходя в состояние сернокислого аммиака. Следовательно, некоторое сравнительно небольшое количество теплоты должно быть поглощено, а поэтому величину 406 надлежит считать несколько преуменьшенной, в то время как значение поправки оказывается несколько преувеличенным. Однако, во всяком случае, это отклонение не может быть значительным, так как теплота растворения по сравнению с теплотой, выделившейся при химическом взаимодействии, невелика.

148) Г-н Грэм переходит к прямым опытам и применяет для этой цели сернокислый аммиак. Выбор удачен, так как хорошая растворимость этой соли позволяет вести опыт с растворенным веществом, благодаря чему достигается бóльшая простота в его выполнении. К концентрированному раствору этой соли он прибавляет разбавленную серную кислоту (плотность 1,25) и находит вместо повышения п о н и ж е н и е температуры. Чтобы объяснить это понижение температуры, автор замечает, что разбавленная серная кислота представляет собой сильно гидратированную соль, а образовавшийся бисульфат аммония является безводной солью, и потому вода серной кислоты должна была выделиться в свободном состоянии и получить обратно то количество тепла, которое выделилось раньше. «Итак, кажется,— говорит г-н Грэм,— если не обращать внимания на ·незначительные поправки, которые относятся к теплоемкости, можно считать достаточно доказанным этими опытами, что образо-

вание двойных сернокислых солей * происходит без выделения теплоты и что эти соединения образуются путем простого смешения двух составляющих элементов. Следовательно, сернокислый калий и вода эквивалентны в построении этой соли, или равнотеплотны, если позволительно будет создать такой термин, чтобы выразить эту зависимость».

149) Здесь, как мы видим, г-н Грэм приписывает сернокислому калию и сернокислому аммонию сходные действия, ибо в своих заключениях он переходит от одного к другому; в этом, я полагаю, он совершенно прав. Однако, как же он не заметил, что это сходство действий несовместимо с его теорией? Ибо, если, как он говорил раньше, два вещества $\dot{\text{Ħ}}\ddot{S}(\dot{\text{Ħ}})$ и $\dot{\text{Ħ}}\ddot{S}(\dot{K}\ddot{S})$ аналогичны, то два следующие $\dot{\text{Ħ}}\ddot{S}(\dot{\text{Ħ}})$ и $\ddot{S}(\dot{A}m\ddot{S})$ таковыми не являются.

По теории Грэма, сернокислая щелочь замещает местосольную воду, в этом же случае она замещает не только местосольную, но и основную воду. Уже это одно должно было ему показать, что он вступил на неправильный путь. Увлеченный своей теорией, он делает очень большую ошибку, считая свой опыт прямым, тогда как в действительности он является таким же косвенным, как и мой. В самом деле в чем состоит задача? Убедиться, что в формуле $\dot{\text{Ħ}}\ddot{S}(\dot{\text{Ħ}})$ последний атом воды может быть замещен атомом $(\dot{K}\ddot{S})$ без выделения тепла. Прямой опыт требует, следовательно, чтобы раствор сернокислой соли был смешан с серной кислотой. Если в этом случае $\dot{K}\ddot{S}$ и $\dot{\text{Ħ}}$ равнотеплотны, то, очевидно, тепло, которое одна из них выделит при своем соединении, будет поглощено другой при ее выделении. Однако, опыт, проведенный указанным образом, дает *сильное повышение температуры*.

150) Если бы, относя знак равенства только к количествам теплоты, мы положили бы $\dot{\text{Ħ}}\ddot{S}(\dot{K}\ddot{S}) = \dot{\text{Ħ}}\ddot{S}(\dot{\text{Ħ}})$, то, очевидно, что по причине, указанной самим г-ном Грэмом, взяв кислоту состава $\dot{\text{Ħ}}\ddot{S}(\dot{\text{Ħ}}^2)$, мы должны получить понижение температуры, ибо, как он говорит,

* Здесь г-н Грэм применяет название «двойной сульфат» как равноценное названию «кислая соль». — [Гесс.]

если применять аммиачную соль, то продукт будет безводным. Опыт дает *повышение температуры*, хотя и менее сильное, чем для предыдущей кислоты. Отсюда ясно, что, если применять все более и более разбавленную кислоту, то должно происходить все менее и менее заметное выделение тепла. Но в то же время ясно, что при бесконечном разведении $\dot{H}\ddot{S}(\dot{H})$ опыт становится косвенным и что должно учитывать все количество теплоты, первоначально выделенной водой. Одним словом, *должно принимать во внимание принцип постоянства сумм*. Нельзя сказать, что́ представляет понижение температуры, наблюдавшееся г-ном Грэмом, так как он не дает достаточных данных для пересчета результатов его опыта. Но вот что несомненно: при образовании бисульфата вся вода, выделяемая из кислоты в свободном состоянии, должна была бы поглощать в точности то же количество теплоты, какое было выделено ею при соединении с серной кислотой. Так как Грэм разделяет этот принцип, то ему нужно было бы подсчитать количество поглощаемого тепла в его опыте, и он увидел бы с несомненностью громадную разницу, существующую между действительно поглощенным количеством тепла и тем, которое должно было бы поглотиться. Он увидел бы, что здесь имеет место поглощение тепла, и термометр в действительности указывает только разность между этими двумя величинами. Эта разница будет то с минусом, то с плюсом в зависимости от крепости примененной кислоты, но какова бы ни была концентрация, сумма в конце концов будет одна и та же.

151) Для бо́льшей убедительности я решил опубликовать те опыты, которые я сделал и которые, как это видно, точно подтверждают результаты прежних моих исследований. Сначала я приготовил смеси воды с серной кислотой, которые представляют собой соединения: $\dot{H}^2\ddot{S}$; $\dot{H}^3\ddot{S}$; $\dot{H}^6\ddot{S}$; $\dot{H}^{12}\ddot{S}$. Далее я определил, сколько каждая из этих кислот выделяет тепла при смешении с водой, и сколько — с раствором сульфата аммония. Количество воды, которое было взято, чтобы разбавить кислоту, равнялось 5 литрам для кислоты $\dot{H}^2\ddot{S}$, а при каждом опыте с более слабой кислотой из 5 литров отнималось столько

воды, насколько примененная кислота содержала больше воды, чем кислота состава $\dot{H}^2\dddot{S}$. Полученная таким образом жидкость имела всегда одну и ту же плотность, и в точности одну и ту же теплоемкость, потому что количество примененной кислоты было взято с таким расчетом, чтобы она всегда содержала одно и то же количество безводной кислоты. Что касается опытов, в которых кислота смешивалась с раствором сернокислого аммония, то я также исходил из количеств воды и кислоты; количество применяемой соли было всегда одинаковое и в точности необходимое для образования бисульфата с взятой кислотой. Сернокислая соль была безводной ($NH^4\dddot{S}$) и количество ее, применяемое для каждого опыта, составляло 203 г. Теплоемкость получаемых растворов определялась экспериментально.

152) Моей целью является только обсуждение здесь вопроса о строении бисульфата, поэтому в нижеследующей таблице я привожу только: 1) состав взятой кислоты; 2) повышение температуры при добавлении кислоты к воде ($\dot{H}$) или к раствору сульфата ($NH^4\dddot{S}$); 3) количество теплоты, выделяемой каждым граммом безводной серной кислоты ($\dddot{S} = 1$), либо в воде ($\dot{H}$), либо в растворе сульфата ($NH^4\dddot{S}$). Замечу, поэтому, что я оставляю за собою право вернуться вскоре к обсуждению этих опытов в связи с другими соображениями.

Состав кислоты	Повышение температуры		Количество выделившейся теплоты	
	в $\dot{H}$	в $NH^4\dddot{S}$	в воде $\dot{H}$	в $NH^4\dddot{S}$
$\dot{H}^2\dddot{S}$	5,94	5,31	132,85	117
$\dot{H}^3\dddot{S}$	4,12	2,43	92,18	75,63
$\dot{H}^6\dddot{S}$	2,24	1,36	48,7	30
$\dot{H}^{12}\dddot{S}$	0,88	0	19,6	0

Из третьего столбца этой таблицы видно, что, когда раствор нейтральной соли, будучи смешан с кислотой состава $\dot{H}\dddot{S}\dot{H}$, выделяет

много тепла, то чем слабее взятая кислота, тем меньше выделение теплоты. Наконец, при прибавлении кислоты состава $\dot{\bar{H}}^{12}\dddot{S}$ уже не происходит заметного повышения температуры. За этим пределом ее изменение происходит в обратную сторону. Кроме того, мы видим, что кислота выделяет несколько меньше теплоты при смешении с раствором сернокислой соли, чем с водой.

Эти опыты подтверждают результат, полученный раньше, т. е. что образование кислой сернокислой соли сопровождается значительным выделением тепла.

153) При совершенно таком же опыте, произведенном с кислотой $\dot{\bar{H}}\dddot{S}\dot{\bar{H}}$ и с раствором сернокислого калия, повышение температуры было 5,25°, а сумма выделенного тепла 112,8, т. е. всего на 20 единиц меньше, чем с водой, откуда следует, что израсходованная при образовании кислой сернокислой соли теплота выражается формулой $K\dddot{S}$ 490 $\dddot{S}$ (смотри § 75).

154) Наконец, что касается опытов д-ра Эндрьюса, на которые опирается г-н Грэм, то они все были проведены с кислотами, полностью разбавленными водой; из этого следует, что все они имели косвенный характер, и, основываясь на непосредственных их результатах, г-н Эндрьюс делал ту же ошибку, которую позже повторил Грэм.

Если смешать раствор сульфата аммония или калия с разбавленной серной кислотой, то наблюдается понижение температуры, как это следует из грэмовских и моих опытов. Этого понижения Эндрьюс совершенно не наблюдал, откуда видно, что его опыты не были для этого достаточно точными.

155) Я уже указывал несколько раз, что полагал необходимым вкладывать в опыты этого рода особую тщательность, чтобы поправки, вносимые в непосредственные результаты опытов, были по возможности минимальными. При постановке последних опытов я скоро заметил, что потери тепла были слишком значительны, так что, повторяя тот же опыт несколько раз, при различных исходных темпера-

турах, я не получал достаточно согласных результатов. Но по мере того, как я работал со все бóльшими массами, получающийся результат становился все более и более постоянным. Я также нашел, что весьма существенно было применять возможно более чувствительный термометр. Я изготовил термометр, который охватывал только незначительную часть термометрической шкалы, и каждое деление котóрого было равно 0,02 градуса стоградусной шкалы. Чувствительность термометра, высота цилиндрической части которого достигала 9/10 высоты жидкости, позволяла точно определять максимум температуры, а большее количество жидкости, которое для кислого сернокислого аммония, вместе со стеклянным сосудом и мешалкой (причем оба были приведены к их водному эквиваленту), достигало 5555 г, позволяло максимальной температуре держаться так долго, что наблюдение можно было проводить вполне уверенно.

156) В опытах г-на Эндрьюса вся масса не превышала 30 г. Погруженная часть его термометра была эквивалентна 0,4 г воды, что составляет 1/75 всей массы. Погруженная же часть моего термометра соответствует 4 г воды, что составляет 1/1375 всей массы. Чтобы термометр, которым я пользовался, относился бы к массе жидкости так же, как это имело место у г-на Эндрьюса, его водный эквивалент должен бы составлять 74 г. Предположим, что в таком термометре вес стекла относится к весу ртути, как 1 : 10; обозначим теплоемкость стекла через $c = 0{,}19$, а ртути $c' = 0{,}033$. Тогда $74 = x \times \times (c + 10\,c')$, откуда $x = 142{,}3$, а вес погруженной части термометра был бы равен 1565,3 г. Если к этому огромному весу прибавить малую чувствительность термометра, то, я полагаю, вполне очевидно, что для примененного Эндрьюсом термометра потребовалось бы гораздо большее количество жидкости.

Введенные г-ном Эндрьюсом поправки на непосредственный результат опыта достигают 1/6 всего количества выделившегося тепла, хотя при этом он не принимал во внимание удельную теплоемкость, что представляет новую добавочную поправку к результатам опытов. Поэтому г-н Эндрьюс так мало доверяет им, что выводит из них

заключения, диаметрально противоположные. Он думает, что тепло выделяется основаниями, а не кислотами, так как одно и то же основание при взаимодействии с разными кислотами выделяет, по-видимому, одно и то же количество тепла. Чтобы придти к этому заключению, он сначала отбрасывает в сторону все данные, полученные им с серной кислотой, затем берет среднее значение из всех остальных и указывает, насколько отличаются теплоты, выделенные каждой кислотой в отдельности, от этого среднего значения. Ничто не дает права брать среднее из результатов тех опытов, которые существенно отличаются друг от друга по цели, которую они преследуют; чтобы это оправдать, невольно делаешь предположение, что некоторые опыты, которые он повторил бы с одной и той же кислотой, дали бы ему числа, более отличающиеся друг от друга, чем приведенные им числа отличаются от среднего. Однако, г-н Эндрьюс должен был бы заметить, что отклонения для некоторых кислот всегда имеют знак +, а для других знак —, и это имеет место для всех оснований, что не может быть случайным. Наконец, я должен заметить, что в конце статьи, которую г-н Эндрьюс опубликовал в «Annalen» Поггендорфа (Bd. LIV, S. 208), он говорит о результатах, полученных мною, приводит пересчет результатов некоторых своих опытов по тому методу, который я применял для своих, и находит, что результаты наших опытов достаточно хорошо согласуются. Однако мои опыты вполне ясно показывают, что одно и то же основание с различными кислотами выделяет различные количества теплоты. Как же случилось, что вычисленные таким образом величины не остановили автора в его неправильных заключениях?

157) Наконец, что касается второго закона г-на Эндрьюса, который гласит, что образование кислой соли не сопровождается выделением тепла, то мы видели, как с этим обстоит дело, и я должен добавить только, что, если, по словам Эндрьюса (§ 48), основание, насыщенное кислой солью, выделяет то же самое количество теплоты, какое оно выделяло бы, будучи насыщено свободной кислотой, то это справедливо только в том случае, когда применяют кислоту,

предельно разведенную водой, как те кислоты, которыми пользовался Эндрьюс; и все же полученные числа не являются совершенно одинаковыми, о чем я говорил выше. Эта разница, однако, не могла быть обнаружена в его опытах; он должен был потому сделать заключение, что образование кислых солей сопровождается затратой тепла[68].



ПИСЬМО[69] Г-НА ГЕССА К Г-НУ АРАГО[70]:

«ИССЛЕДОВАНИЕ ПО ВОПРОСУ О КОЛИЧЕСТВАХ ТЕПЛОТЫ, ВЫДЕЛЯЕМОЙ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ».

Ваше любезное согласие произвести просмотр бумаг покойного Вашего друга г-на Дюлонга после сообщения [71], которое я имел честь Вам сделать, позволяет мне надеяться, что Вы меня извините если я еще раз побеспокою Вас. Результаты, полученные г-ном Дюлонгом, были встречены ученым миром со справедливым удовлетворением. Из моего первого письма Вы видели, что я занимался тем же вопросом, и что г-н Дюлонг предложил мне дождаться опубликования его исследований и после этого приступить к продолжению моих работ. С тех пор я возобновил эти работы и заметил, что, действуя определенным образом, можно получить результаты, хорошо согласующиеся между собой. Природа этих экспериментов такова, что чем большее количество сжигаемых веществ берется, тем точнее получаются результаты. Вам, конечно, легко найти в записках г-на Дюлонга, каким объемом кислорода он обыкновенно пользовался. Эти данные, которых не может не быть в его бумагах, было бы очень важно знать. Во всяком случае г-н Кабар, сообщавший Вам сведения о том приборе для сжигания, который он употреблял, может указать, где находятся применявшиеся газометры и каков был их объем. Многие из полученных мною результатов хорошо согласуются с по-

лученными г-ном Дюлонгом. Я их опубликую, как только они будут мною закончены, притом со всеми подробностями, относящимися к опытам и к приборам, так как эти основные данные должны быть твердо установлены. Эти опыты слишком дорого стоят и весьма трудны в выполнении, поэтому нужно постараться, чтобы их не пришлось повторять.

Разрешите сообщить Вам некоторые результаты, связанные с содержанием этого письма, которые, я надеюсь, обратят на себя Ваше внимание. Я ранее нашел, что когда два вещества соединяются между собой в некоторых соотношениях, то *количества теплоты, выделяемые этими различными соединениями, находятся между собой в простых и кратных отношениях.* Важность этого явления, формулировку которого я рассматриваю, как общий закон, заставила меня тщательно повторить мои опыты. Вот их результаты. Выделяемое тепло выражено количеством воды, которое одна часть кислоты (безводной) нагревает на один градус С.

Примененная кислота	Прибавленная вода	Выделившаяся теплота	Множители
$\ddot{S}$	$\dot{\text{Ħ}}$	310,86	8
$\dot{\text{Ħ}}\ddot{S}$	$\dot{\text{Ħ}}$	77,86	2
$\dot{\text{Ħ}}^2\ddot{S}$	$\dot{\text{Ħ}}$	38,9	1
$\dot{\text{Ħ}}^3\ddot{S}$	$3\dot{\text{Ħ}}$	38,9	1
$\dot{\text{Ħ}}^6\ddot{S}$	$x\dot{\text{Ħ}}$ (избыток воды)	38,9	1

Если вместо того, чтобы производить непосредственное соединение воды с серной кислотой в определенных пропорциях, смешивать кислоту (состава, указанного в таблице) с избытком воды, достаточным для выделения всей теплоты смеси кислоты с водой, то получаются следующие числа.

Примененная кислота	Выделившаяся теплота	Множители	Разности
$\dddot{S}$	513,96	13	8
$\dot{\bar{H}}\dddot{S}$	194,56	5	2
$\dot{\bar{H}}^2\dddot{S}$	116,7	3	1
$\dot{\bar{H}}^3\dddot{S}$	77,8	2	1
$\dot{\bar{H}}^6\dddot{S}$	38,9	1	

Позже я собираюсь повторить эти опыты с целью получить как можно более точные результаты. В данный момент главное — это найти общую закономерность, которая позволила бы с успехом объяснить прежние исследования. Эти исследования привели меня к следующему закону.

При образовании соединения количество выделившегося тепла постоянно и не зависит от того, образуется ли это соединение непосредственно или же косвенным путем, и в несколько приемов.

Если насытить основание серной кислотой, то обнаруживается, что более сильная кислота выделяет больше тепла, чем слабая. Однако, если прибавить к количеству тепла, выделенного более слабой кислотой, количество тепла, выделенное водой, добавленной, чтобы кислота достигла этой степени разведения, то получается всегда постоянное число.

Примененная кислота	Теплота, выделенная		Сумма
	аммиаком	водой	
$\dot{\bar{H}}\dddot{S}$	595,8		595,8
$\dot{\bar{H}}^2\dddot{S}$	518,9	77,8	596,7
$\dot{\bar{H}}^3\dddot{S}$	480,5	116,7	597,2
$\dot{\bar{H}}^6\dddot{S}$	446,2	155,6	601,8
		Среднее	597,8

Я еще добавлю данные, полученные с едким кали, которые мне было труднее всего проверить.

Примененная кислота	Теплота, выделенная		Сумма
	едким кали	водой	
$\dot{H}\dddot{S}$	597,2		597,2
$\dot{H}^2\dddot{S}$	527,1	77,8	604,9
$\dot{H}^3\dddot{S}$	483,4	116,7	600,1
$\dot{H}^6\dddot{S}$	445,4	133,6	601,8
		Среднее	601

С едким натром и известью получаются точно такие же результаты: все эти основания выделяют с серной кислотой одно и то же количество тепла. Это побуждает меня говорить Вам о термонейтральности, но так как я не могу этого сделать, не выходя из рамок настоящего письма, то оставлю это на следующий раз [72].

Если применить закон кратных отношений к исследованиям Дюлонга, то мы тотчас увидим, что количество теплоты, выделившейся при сгорании угля, следует этому закону; мы найдем, что при образовании углекислоты количество тепла, выделяемого первым атомом кислорода, относится к количеству тепла, выделяемому вторым атомом кислорода, как 3 : 2. Подобная же зависимость имеет место у обеих окислов меди. Применив это к сгоранию угля в доменных печах, увидим, что два атома кислорода, затраченные на образование окиси углерода, выделяют тепло, отвечающее нагреву на 6°, в то время, как те же два атома, будучи затрачены на образование углекислоты, выделяют тепло, отвечающее нагреву на 5°. Спрашивается, почему окись железа, смешанная с углем и сильно нагретая в одной точке, не поддерживает горения угля и при этом сама не восстанавливается до железа? Примем для теплоты, выделяющейся при взаимодействии кислорода с железом, то же соотношение, что и для

угля. Тогда мы найдем, что если окись железа имеет состав 2 Fe + O, то общее количество теплоты, выделенное тремя атомами кислорода, будет равно 8°, между тем эти же три атома кислорода, примененные для образования закиси железа, должны были бы выделить тепло, отвечающее нагреву на 9°. Следовательно, они удерживают не более 1/9 имеющегося в их распоряжении тепла, а этого, по-видимому, недостаточно, чтобы поддерживать в смеси требуемую температуру. Результат здесь не очень бросается в глаза, так как число атомов кислорода весьма ограничено. Но рассмотрим порох или смесь селитры с углем. Почему он сгорает так легко? Примем для азотной кислоты существование ряда, аналогичного тому, который был рассмотрен нами выше. Пусть количество теплоты, выделяемое первым атомом кислорода, отвечает нагреву на 16°, вторым — на 8°, третьим — на 4°, четвертым — на 2° и пятым — на 1°. Сумма выделявшегося тепла была бы 31, тогда как общее количество тепла было бы 5 × 16, или 80.

Таким образом соединение содержит еще 5/8 общего количества теплоты, и если принять еще во внимание теплоту, соответствующую избытку химического сродства углерода к кислороду над сродством кислорода к азоту, то это нам достаточно хорошо объяснит причину выделения теплоты при образовании соединений смеси.

Вопрос, который часто приходится разрешать, заключается в том,— представляет ли соединение из трех атомов (например, $\dddot{\mathrm{M}}\mathrm{n}$), R + 2O или RO + O. При всех химических разложениях обычно не обращают внимания на количество затраченного тепла. Мы думаем, например, что получение кислорода достаточно объясняется уравнением:



$$\dddot{\mathrm{M}}\mathrm{n}\ \text{и}\ \dot{\mathrm{H}}\dddot{\mathrm{S}} = \dot{\mathrm{M}}\mathrm{n}\dddot{\mathrm{S}}\ \text{и O и}\ \dot{\mathrm{H}}.$$

Если бы эта формула точно отражала происходящее явление, то количество тепла, требующееся для разложения, должно бы быть постоянным от начала и до конца процесса; но в действительности это не так. Стоит только взять для проведения опыта спиртовую лампу, которая позволяет производить регулировку подачи тепла,

как мы найдем, что процесс распадается на две отчетливо заметные стадии. Вначале имеем: $2\,\dot{\mathrm{Mn}}$ и $3\dot{\text{Ħ}}\dddot{\mathrm{S}} = \dddot{\mathrm{Mn}}\dddot{\mathrm{S}}^3 + \dot{\text{Ħ}} + \mathrm{O} + 2\dot{\text{Ħ}}$, т. е. выделяется только одна четверть кислорода перекиси ($\ddot{\mathrm{Mn}}$). Если сильно увеличить нагревание, то получим такое же количество кислорода, как в начале, плюс водусодержащую серную кислоту, и в результате имеем



$$\dddot{\mathrm{Mn}}\dddot{\mathrm{S}}^3 + \dot{\text{Ħ}} = 2\dot{\mathrm{Mn}}\dddot{\mathrm{S}} + \dot{\text{Ħ}}\dddot{\mathrm{S}} + \mathrm{O}.$$

Второй закон, сформулированный выше, приводит нас к не менее интересным результатам. Г-н Уре * опубликовал, как Вы видели, исследования по вопросу о количествах теплоты, выделяемой различными видами каменного угля. Из этих опытов он делает заключение, что до сих пор обычно применяемый метод, при котором полезный эффект топлива измеряется количеством кислорода, затраченного на горение, должен быть отброшен. Уре нашел, что каменный уголь дает тем меньше тепла, чем больше он содержит водорода. Он объясняет это образованием паров воды, которые поглощают некоторую часть теплорода. Я ценю этот опыт тем более, что автор, который не знал причины замеченного им явления, дал ему совершенно неправильное объяснение; если не считать посторонних веществ, при окончательном сгорании получаются только газы. Сущность же дела такова: сумма тепла, которая соответствует определенному количеству воды и углекислоты, образующихся при горении угля, п о с т о я н н а, а потому очевидно, что, если водород был ранее связан с углеродом, то это соединение не могло произойти без выделения тепла; это количество теплоты уже исключено и не может содержаться в той теплоте, которая выделяется при окончательном сгорании угля. Отсюда следует весьма простое практическое правило: г о р ю ч е е, с л о ж н о е п о с в о е м у с о с т а в у в с е г д а в ы д е л я е т м е н ь ш е т е п л а, ч е м е г о с о с т а в н ы е ч а с т и, о т д е л ь н о в з я т ы е. Достаточно взглянуть на результаты опытов г-на Дюлонга, чтобы убедиться, что они хо-

* The Athenoeum, 1839, n⁰ 620.— [Гесс].

рошо поддаются такому истолкованию. Когда мы будем точнее знать те количества теплоты, которые выделяются при взаимодействии нескольких элементов, тогда количество теплоты, выделяющееся при сгорании органического вещества, будет важным фактором, который приведет нас к более глубокому познанию строения этого вещества. Я совершенно убежден, что мы будем иметь правильные представления о сущности химических явлений только тогда, когда нам удастся отразить в наших формулах соотношения количеств тепла, как мы даем сейчас относительные числа для весовых атомов. Термохимия, во всяком случае, обещает нам снять покров тайны с законов химического сродства, до сих пор не разгаданных.



ПИСЬМО К Г-НУ АРАГО О ТЕРМОНЕЙТРАЛЬНОСТИ [73]

[Санкт-Петербург, 26 ноября 1840 г.]

Я счастлив сообщить Вам о некоторых исследованиях по термонейтральности, о которых я объявил в моем последнем письме.

Если смешать два раствора нейтральных солей, которые вступают в обменное разложение, и наблюдать за показаниями термометра до и после смешения, то можно заметить, что они одинаковы, несмотря на то, что наиболее сильные сродства удовлетворяются. Первый вывод, который следует из этого факта, есть то, что в двух случаях расходуемое количество тепла то же самое. Это объяснение, хотя и точное, между тем слишком общо, чтобы быть удовлетворительным; термохимические отношения даются здесь полностью.

Если Вы возьмете несколько оснований, таких как поташ, сода, аммиак, гашеная известь, Вы найдете, что при насыщении их серной кислотой, они все выделяют одинаковые количества тепла причем предполагается, что перед экспериментом основания были полностью насыщены водой. Аналогичный результат получают и для азотной кислоты, только в этом случае числа меньше, чем для серной кислоты; наконец, соляная кислота приводит также к постоянному числу, но меньшему, чем в случае двух предыдущих кислот.

Полученные числа записаны в нижеследующей таблице; нужно заметить, что все они являются результатом эксперимента и не нуждаются ни в каких поправках.

Вещество	Серная кислота	Азотная кислота	Соляная кислота
Поташ	601	409	361
Сода	605	410	368
Аммиак	598	409	369
Известь	642	451	436

При рассмотрении первой колонки Вам может показаться странным число 642, которое отличается от средней величины, но это различие не будет очевидным, так как полученная соль является не безводной $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}\ddot{\mathrm{S}}$, но $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}\ddot{\mathrm{S}} + 2\ aq$. Если Вы попытаетесь определить количество тепла, выделяемое при соединении безводной сернокислой соли с водой, то найдете, что выделившееся тепло равно 42. Число 642, следовательно, является суммой двух количеств, 600 и 42, из которых первое выражает тепло, получаемое при действии кислоты на основание. То же самое имеет место для четвертых чисел каждой из двух других колонок; эти числа показывают увеличенные значения для количества тепла, выделяемого известковой солью и водой.

Теперь выберем в таблице соли с количествами тепла, выделяемыми при их образовании, например:

Азотнокислую известь, которая выделяет 451
И сернокислый калий, который выделяет 601

Сумма . . 1052

Мы получим после разложения следующие соли:

Гидратированную сернокислую известь, которая выделяет 642
Азотнокислый калий, который выделяет 409

Сумма . . 1051

Я надеюсь, что никто не будет задумываться над маленькими различиями в результатах экспериментов. Но если возьмем другие соли, которые не будут гидратировать в той же самой степени, мы не сможем получить точной термонейтральности; так, например,

Солянокислая известь выделяет	436
Сернокислый калий	601
Сумма . .	1037

После разложения будем иметь

Сернокислую известь, которая выделяет	642
Солянокислый калий	361
Сумма . .	1003,

но здесь причина различия очевидна.

Когда две соли присутствуют в растворе и какая-нибудь из кислот выделяет с каждым из двух оснований одинаковые количества тепла, очевидно, что по отношению к количеству выделяющегося тепла безразлично, какое из двух оснований и с какой кислотой связано. Или же это заключение одинаково применимо к двум кислотам. Термонейтральность, следовательно, полностью объясняется, но здесь не ограничиваются следствиями. Поскольку количество тепла, выделяемое кислотой со всеми основаниями постоянно, постольку необходимо, чтобы различие между количествами тепла, выделяемыми двумя кислотами, также было постоянным. Достаточно, следовательно, знать количество тепла, которое выделяет какая-нибудь кислота, уже известная, с каким-нибудь основанием, пока неизвестным, чтобы найти количество тепла, которое должны выделять все другие соли этого основания, с единственным условием — быть нейтральными. Не будет, следовательно, так же, как для весовых эквивалентов, никакой нужды анализировать соединения, которые образует основание со всеми кислотами; анализ только одной из этих солей достаточен, чтобы знать другие.

Нужно заметить, что все взаимодействия не одинаково способны привести к точным цифрам и что имеются также взаимодействия, для которых будет невозможно измерить выделяющееся тепло непосредственно и с определенной точностью. Следовательно, весьма существенно брать только ту группу взаимодействий, которая наиболее приспособлена к условиям опыта. До сих пор я всегда рассматривал выделяющееся тепло, как меру химического сродства, Вы знаете, сколько еще надлежит выяснить в этом вопросе. Если мы хотим добиться открытия законов сродства, нужно не только иметь возможность сравнивать, но измерять достаточно точно его действия. Но если выделяющееся тепло есть действительная мера сродства, как получается, что все основания, по меньшей мере основания, которые использовались до сих пор, выделяют одинаковые количества тепла с кислотой, в то время, как мы определенно знаем, что, например, сродство калия переносится на сродство извести. На это термохимия отвечает, что количества тепла, указанные в таблице, выражают в действительности лишь различие между теплом, выделяемым водой и кислотой, и чтобы получить полное количество тепла, выделяющееся при взаимодействии щелочи и кислоты, надо взять сумму количеств тепла, выделяемых водой и кислотой. Чтобы решить вопрос, необходимо знать, сколько тепла каждое основание выделяет с водой. Но заметьте, что при добавлении некоторых количеств тепла к двум основаниям в вышеприведенном примере термонейтральности, равенство сумм нисколько не будет нарушаться; следовательно, очевидно, что термонейтральность не может довольствоваться никаким средним решением вопроса, и необходимо употреблять прямой эксперимент.

Довольно легко определить количество тепла, которое выделяет известь при взаимодействии с водой. Я нашел, что это количество выражается числом 163 на 1 эквивалент извести (эквивалент $\ddot{\text{S}}$ полагается соответствующим 1). Мне не удалось достать безводную окись калия в нужном количестве; но я отмечал, что окись калия взаимодействует с водой в нескольких соотношениях, и это должно привести к предположению, что окись калия выделит много больше

тепла, чем известь. Гидрат окиси калия $\dot{K}\dot{H}$, смешанный с избытком воды, выделяет от 303 до 340 на эквивалент калия. Это число, даже не будучи точным, дает уже положительный ответ, тем более, что это — первый атом воды, который выделяет наибольшее количество тепла. Окись калия выделяет, следовательно, значительно больше тепла, чем известь, причем первая является также наиболее сильной.

Довольно несложный эксперимент, я надеюсь, привлечет еще на момент Ваше внимание важностью вопросов, которые он поднимает. Я хочу сказать о строении солей, и я выберу одну из них, которая, благодаря прекрасным работам г-на Грэма, кажется нам хорошо известной. Этот искусный химик рассматривал гидратированный кислый сернокислый калий как двугидрат серной кислоты $\dot{H}\ddot{S},\dot{H}$, атом местосольной воды в котором замещен сернокислым калием, и ему приписывается формула $\dot{H}\ddot{S}, \dot{K}\ddot{S}$ (см. Elements of Chemistry). Но легко доказать, что она не может показывать истинное строение этой соли, так как если сернокислый калий действительно замещает лишь второй атом воды, он будет его замещать без выделения тепла, по той причине, что тепло уже было выделено водой. Но, проделав эксперимент, находят, что выделяется новое количество тепла: следовательно, соль выделяет тепла больше, нежели количество его, вытесняемое атомом воды. Чтобы установить правильный состав этой соли, нужно точно знать количество тепла, выделяемое каждым из ее элементов.

Обозначим тепло, выделяемое безводной окисью калия с водой, через x. Тепло, выделяемое $\ddot{S}$ и $\dot{H}$ есть 310, гидратом окиси калия и $\dot{H}\ddot{S}$ — 601; следовательно, вся сумма тепла, выделяемого окисью калия с серной кислотой ($\dot{K}$ и $\ddot{S}$) равна $x + 911$.

Тепло, выделяемое при взаимодействии $\dot{K}\ddot{S}$ и $\dot{H}\ddot{S}$, трудно определить непосредственно. Поэтому я приготовил сперва безводную кислую сернокалиевую соль $\dot{K}\ddot{S}^2$ и определил затем количество тепла, которое выделяется, когда ее избыточная кислота поглощается щелочью. Эксперимент показал 406. Это число легко объяснить, так как если бы кислота $\dot{H}\ddot{S}$ была бы насыщена щелочью, она дала бы

601; но если предварительно она была насыщена водой, она не выделила бы со щелочью больше, чем 407, и это есть точное количество, выделяемое кислотой двойной соли. Точно также, в двойной соли, второй атом воды потерял (при взаимодействии с $\dot{K}\dddot{S}$) ровно столько же тепла, сколько вода отбирает у безводной кислоты. Это количество — 510.

Нам не остается ничего более, как узнать количество тепла, выделяемое безводной сернокислой солью и атомом воды. Но это количество так мало, что я не мог еще справиться с его определением; оно несомненно меньше, чем количество тепла, выделяемое с серной кислотой вторым атомом воды, т. е. меньше, чем 77; иначе его было бы легко оценить. Назовем это количество y и впишем между обозначениями каждого из веществ количества выделяющейся теплоты; мы будем иметь ($\dot{K}y + 911\dddot{S}, 510\dddot{S}; y\dot{\bar{H}}$) для выражения состава гидратированного кислого сернокислого калия. Если встать на точку зрения г-на Грэма, то при взаимодействии $\dot{K}\dddot{S}$ и $\dot{\bar{H}}\dddot{S}$ выделяется тепла не 77, но 200. Можно по-другому рассматривать гидратированный кислый сульфат: его рассматривают, как двойную соль, образованную сернокислым калием и сульфатом воды; но эта точка зрения противоречит аналогиям, так как Грэм представляет безводную сернокислую соль и гидратированную двумя солями совершенно различного строения, в то время, как термохимические расчеты указывают, что в обеих случаях это — одна и та же соль, причем в одном из них она соединена с атомом воды, которой может быть очень легко отделен.

Следовательно, чтобы знать строение соли, абсолютно необходимо знать различные количества тепла, выделяемые элементами соли. В свою очередь, это делает необходимой приведенную систему обозначений. Но для этого нужно прежде всего увеличить число наблюдений, так как только тогда будет можно изучить и довольно успешно объяснить уменьшение количеств тепла от центра к периферии, если можно так выразиться, в различных химических группах. Возможно удастся даже успешно возобновить вопрос об абсолютных количествах тепла в телах.



ПИСЬМО К Г-НУ АРАГО О НОВЫХ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ [74]

После того, как я имел честь сообщить Вам об исследованиях по термонейтральности и строению кислой сернокалиевой соли, я продолжал свои исследования. Но прежде чем представить вам результаты моих исследований, наиболее заслуживающие Вашего внимания, я попросил бы вас выразить мою признательность г-ну Эбельману, указавшему мне на совершенную мной ошибку, заключавшуюся в том, что я применил закон кратных отношений теплоты к углекислоте и окиси углерода. Сложения и вычитания оказалось достаточно, чтобы доказать ошибку. Но мне кажется, что Эбельман зашел слишком далеко, когда хотел объяснить причину ошибки. Это случилось просто по недосмотру: в составленную мной таблицу, в которую были занесены все известные мне данные о количестве выделенного тепла и указаны объемы газов, я вписал по ошибке тепло, приходящееся на 1 литр паров углерода в кислородную колонку. А так как результат, полученный мной в этом случае, казался очень вероятным, то я и не заметил ошибки [75].

Я исследовал недавно вопрос о том, не смогла бы, наконец, термохимия разрешить вопрос: как нужно рассматривать строение сернокислой нейтральной соли,— как образованную серной кислотой с окислом, или как соединение металла с электроотрицательным радикалом. Этот вопрос, поднятый Дэви и примененный Дюлонгом к щавелевой кислоте, рассматривался всеми крупными учеными. Тенар и Дюма, ясно высказывая свою точку зрения по этому

вопросу, сходятся с Грэмом во мнении, что этот вопрос не разрешен. Это не помешало слишком увлекающимся исследователям широко использовать его в органической химии. Посмотрим, что же говорит термохимия. Для разрешения основного вопроса неважно, исследуют ли металлический сульфат или водный. Я выбрал второй, так как использовал в этом случае более известные уже данные. Я беру 1 грамм кислорода для выражения 1 атома. Таким образом, все количество указанной теплоты относится к этому атому. Я исхожу из принципа постоянства количества выделенного тепла, и для краткости я скажу просто, что грамм серы, сгорая в кислороде, выделяет в среднем 2601 тепла и образует сернистую кислоту, в чем я убедился на опыте, а не ангидрид серной кислоты, как утверждал Дюлонг. Итак, мы видим, что 2 грамма (здесь 2 атома) кислорода, использованные для образования сернистой кислоты, выделяют 5202 тепла. Но мы не знаем, сколько выделяет третий атом. Я не смог еще превратить сернистую кислоту в серную прямым путем, который помог бы мне определить выделенное тепло. Остается только делать предположения; и хотя вполне вероятно, что количество выделенного тепла для второго и третьего атомов идет по нисходящей, я допущу, чтобы сделать все возможные уступки теории Дэви, т. е. такие, которые не являются явно абсурдными, что третий атом, а для гипотезы Дэви также и четвертый, выделяют все равное количество тепла. Теперь сравним результаты:

Прежняя теория			Теория Дэви		
$S + 2O$	выделяют	5202	$S + 2O$	выделяют	5202
$SO^2 + O$	»	2601	$SO^2 + O$	»	2601
$H^2 + O$	»	4350	$SO^3 + O$	»	2601
$SO^3 + H^2O$	»	1550	$SO^4 + 2$	»	3299
Всего . .		13 703			13 703

Таким образом, гипотеза Дэви допускает, что водород вступает в соединение с SO^4 более активно, чем SO^3 с O и что, несмотря на это большее сродство, кислород и водород не образуют воду; она допу-

скает, что кислород, который выделяет только 2601 тепла с SO^2, тогда как он выделяет 4350 тепла с H^2, остается тем не менее в соединении с SO^3, что приводит, как мы видим, к неприемлемому результату. Это становится еще более очевидно, если заменить водород калием, который выделяет при взаимодействии с кислородом еще больше теплоты.

Самым трудным для сторонников гипотезы Дэви было допустить, что все количество выделенного тепла не было одинаковым в этих двух случаях, что по гипотезе Дэви оно должно быть меньше. Я думаю, что никто не применил бы эту новую гипотезу для вещества столь постоянного, каким является серная кислота, и в особенности сернокислый калий, который выдерживает очень высокую температуру, не вызывая мысли о возможности нового соединения составляющих его элементов. Мы знаем несколько веществ, задерживающих тепло и меняющих свое строение, но никогда это не происходит без выделения тепла, и никогда эти вещества не являются постоянными; наоборот. Более того, водород, выделив часть своего тепла, проявляет сродство с кислородом очень легко. Например, ток сероводорода сразу же разлагает серную кислоту с выделением сернистой кислоты, отнимая таким образом, третий атом кислорода. Нетрудно было бы привести еще ряд подобных фактов. Из всего этого я заключаю, что гипотеза Дэви в отношении количества выделяемого тепла для того времени давала неплохие результаты, но она устарела в наши дни. Опыт, который я описываю в доказательство этого, дает правильные результаты, когда мы измерим тепло, выделенное третьим атомом кислорода. В последнее время, однако, появился горячий защитник теории Дэви; я имею в виду работу Даниэля, опубликованную в форме письма в «Philosophical Transaction» за 1839 и 1840 г. (Об электролизе вторичных соединений). Блестяще поставленные опыты, строгая аргументация, точное изложение — все это увеличивает интерес к выводам автора. Пропустив ток одновременно через два вольтаметра, разбавленную серную кислоту и сернокислый натрий, он получил абсолютно одинаковое количество кислорода и водорода для каждого из вольтаметров. Но

так как вольтаметр, содержавший сернокислый натрий, состоял из двух отделений, соединенных между собой изогнутой трубкой, автор обнаружил, исследовав жидкость в обоих отделениях, что кроме выделенного газа наблюдалось разложение и переход некоторого количества сульфата, эквивалентного количеству разложившейся воды. В одном аппарате ток разложил 1 атом воды, в другом — 1 атом воды и 1 соли. Итак (заключает Даниэль), поскольку сила, достаточная, чтобы произвести простое действие в одном месте потока, не может произвести двойное действие в другом месте, из этого следует, что в этом месте появление газа является всего лишь вторичным действием, зависящим от того, что состав сульфата натрия $Na + SO^4$. Натрий, перенесенный на платинод, разлагает на нем воду и выделяет 1 эквивалент водорода, тогда как SO^4, перенесенный на цинкод, соединяется с водой, выделяя 1 эквивалент кислорода. Очевидно, что этот вывод полностью основывается на предположении, что вольтаметр является абсолютным измерителем тока. Но доказано ли это положение Фарадея? Нет, оно основывается на другой гипотезе — что сила, достаточная для разложения простого электролита, является достаточной для разложения любого сложного электролита. Это не только petitio principii, но гипотеза, противоречащая всем аналогичным химическим явлениям. Мы ничего еще почти не знаем об этом сродстве, но если допустить предположение, что мы немного все же знаем о нем, то это лишь то, что все вещества не соединены между собой с одинаковой силой. Вольтаметр не является, таким образом, абсолютным измерителем количества действия, которое может оказать ток; а тем более термометр, который нам указывает температуру, не является сам по себе абсолютным измерителем количества выделенной теплоты. Очень важно усвоить эту истину, чтобы не придти к совершенно недопустимым выводам. Итак, Даниэль нам говорит, что выделившийся газ в одном из вольтаметров — не что иное, как результат вторичного действия; он логически вынужден сделать это заключение, основываясь на принципе, из которого он сам исходит. Совершенно очевидно, что в этом выражении вторичное действие является загадкой.

Теория эквивалентов, как теория замещения, на которую ссылается Даниэль, никогда не допускает вторичности действия, которое из двух эквивалентов производит 4.

Но я должен Вам сказать о другом факте, более важном, на котором я останавливаюсь немного в моих исследованиях. Я проделал с азотной кислотой работу, подобную той, которую я проделал с серной кислотой, о чем я имел честь уже вам сообщить. Моногидратная азотная кислота $\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$, смешанная с избытком воды, выделяет столько же теплоты, сколько моногидратная серная кислота. Но распределение этого количества теплоты отличается от того, которое мы наблюдали в опытах с серной кислотой. (Все цифры приводятся в соответствии, как в моих предыдущих исследованиях, с $\dddot{S} = 1$). Вот что показывает опыт.

Добавленная вода	Выделенное тепло	Кратное	С избытком воды	Выделенное тепло	Кратное	Подсчитанное количество
$\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + \dot{H}$	38,34	1	$\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	193,8	5	194,2
$\dot{H}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + \dot{H}$	38,34	1	$\dot{H}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	158,0	4	155,36
$\dot{H}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + \dot{H}^2$	38,84	1	$\dot{H}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	114,2	3	116,52
$\dot{H}^5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + \dot{H}$	19,42	$^1/_2$	$\dot{H}^5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	73,3	2	77,68
$\dot{H}^8\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + \dot{H}^8$	38,84	1	$\dot{H}^6\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	56,88	1,5	58,26
			$\dot{H}^8\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	37,78	1	38,84

Я не буду останавливаться на последующих соображениях, к которым неизбежно приведут эти результаты; скажу только, что для сравнения с результатами, полученными с серной кислотой, их можно представить графически, взяв за абсциссы количество атомов воды, а за ординаты — выделившееся тепло. 2-й и 3-й атомы воды выделяют одинаковое количество тепла. 4-й, 5-й и 6-й атомы выделяют каждый также одинаковое количество тепла: отсюда мы видим, что действительно существуют соединения, в которых многие атомы могут быть одного порядка. Но самый важный результат заключается в том, что число, выражающее в данном случае соотношение, является в этом случае таким же, что и для серной кислоты, примерно

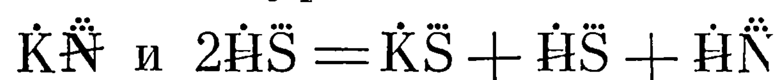
около 38,85. Я назову это число эквивалентом теплоты, и вы увидите, что аналогия между эквивалентами и кратными пропорциями весовой субстанции и субстанции теплоты проявляется все явственнее. Отсюда самое важное — определить этот эквивалент с наибольшей точностью. Серия опытов, которых еще недостаточно, дала мне как среднюю цифру 38,85. Я еще займусь этим вопросом. Кроме того, я считаю, что число может быть разделено на два. Но вы знаете, что когда речь идет об определении эквивалента весовой субстанции, имеется всегда неуверенность в выборе простого или двойного числа. Кажущаяся неопределенность для тепла не должна удивлять. Мне кажется очевидным, что это свойство давать постоянное значение количеству тепла, выделенного различными субстанциями, не может зависеть от природы весовой материи. Таким образом, оно присуще природе тепла, и в этом случае это будет лишь число эквивалентов, поддающихся соединению с весовой материей, которое будет зависеть от этой последней. Следовательно, очень вероятно, что все используемые соединения выделят какое-то число этих эквивалентов, и для всех опытов по выделенной теплоте можно вывести правило — не принимать за положительные опыты, результаты которых колеблются около величин, равных половинам эквивалента. И здесь, как и во всех других областях науки, новые достижения ставят новые задачи. Это-то меня и останавливает и обязывает пересмотреть все данные, полученные ранее. Эта точка зрения, я надеюсь, окажет большое влияние на изучение теплоты. Например, в физике говорят о скрытой теплоте. Мы допускаем, что скрытая теплота водяного пара 535. Но что указывает нам именно эту цифру? Ничто! Это единичный случай. Однако, если теплота взаимодействует с веществами в определенных и кратных пропорциях, то теплота, заставляющая вещество менять свое состояние и превращаться в газ, должна следовать тем же законам. Итак, применим это число 535 к 1 атому воды = 1,12, число будет 599,2. Отнеся тогда эквивалент теплоты к 38,35 к атому кислорода = 1, мы будем иметь 194,6. Но $\frac{599,2}{194,6} = 3,07$, что указало бы на 3 тепловых эквивалента для

превращения 1 атома воды в пар. Если подсчитать вышеуказанное количество тепла, поглощенное водой для превращения ее в пар, то получится 521,2 вместо 535, т. е. число, находящееся в пределах наблюдений, проведенных Депре. Отметьте еще, что не только эти наблюдения подвержены неизбежной ошибке наблюдений подобного рода, но, несомненно, также и те, которые служат для определения эквивалента тепла. Отсюда легко допустить отклонение в 0,07, существующее между теорией и опытом. Если мы используем эти соображения для перехода из твердого состояния в жидкое, то не получим столь простого взаимоотношения. Но здесь нам не хватает одного компонента, а именно, точного знания скрытой теплоты плавлении воды в твердом состоянии.

Азотная кислота, о которой мы говорили выше, представляет собой более интересное явление. Почему она не существует в изолированном виде, как многие другие кислоты? Очень вероятно, что теплота, выделенная первым атомом воды, будет представлять собой два или четыре эквивалента. Допустим, что их только два; попробуем затем смешать концентрированную кислоту с 1 атомом воды и вы обнаружите, что выделенное тепло достаточно, чтобы изменить часть кислоты. Итак, совершенно закономерно, что безводная кислота, которая должна быть менее стойкой, нежели водная кислота, не сможет присоединить еще два тепловых эквивалента, чтобы не разложиться. Отсюда мы видим, что если ангидрид кислоты не мог быть выделен до сих пор, то это потому, что его существование казалось физически невозможным. Из этого следует, что в соединениях реально существуют вещества, которые не могут находиться в изолированном состоянии; следовательно, не следует допускать гипотетических соединений без того, чтобы не дать им объяснения более веские, чем возможность написания той или иной формулы. Невозможность существования соединения в изолированном виде — вопрос гораздо более важный, чем его считали в последнее время.

Удивляются, что занимаясь термохимическими исследованиями, на каждом шагу наталкиваешься на неточности и ошибки в вещах, казалось бы хорошо известных. Что подумали бы, например, химики,

которые никогда не думали о термохимии, если бы им сказали, что они не смогут объяснить получение азотной кислоты? Однако это факт. Филиппс был первым, обнаружившим, что удваивая количество серной кислоты, легко получить концентрированную азотную кислоту. Проделав это осторожно, он получил кислоту, содержащую $1^1/_2$ атома воды. Но Митчерлих позже изучил это получение и объяснил, что оно происходит по уравнению



$$\dot{K}\ddot{\overline{N}} \text{ и } 2\dot{\overline{H}}\ddot{S} = \dot{K}\ddot{S} + \dot{\overline{H}}\ddot{S} + \dot{\overline{H}}\ddot{N}$$

Итак, вот что происходит без расходования вещества и других ненужных опытов: $\dot{K}\ddot{N}$ и $2\dot{\overline{H}}\ddot{S}$, будучи смешаны друг с другом, выделяют теплоту, которая обязана своим образованием не только кислому сернокислому калию, так как она выделяется, когда берут только один атом серной кислоты и тогда, когда добавляют азотную кислоту к сернокислому калию. Эта теплота достаточна для того, чтобы разложить часть азотной кислоты.

В первом случае реторта содержит смесь гранулированной соли и жидкость, которая очень легко испаряется и которая начинает дистиллировать прежде, чем применят тепло. Слабого нагрева достаточно, чтобы перегнать все вещество. Полученная кислота слегка желтоватого цвета, если сосуд хорошо охлажден. Она содержит лишь 1 атом воды. При продолжении перегонки гранулированная соль оседает и образует снова кислоту, количество которой приблизительно равно количеству первой части. Эта кислота содержит 2 атома воды. Реторта содержит бисульфат калия, большую часть воды и азотной кислоты, которую я специально не исследовал. Итак, мы можем прямым путем получить кислоту моногидратную и кислоту дигидратную.

Каким бы ни было исследуемое вещество, термохимия открывает новые возможности для наших исследований. Она по своей природе является для химика тем же, чем микроскоп — для натуралиста, подзорная труба — для астронома. Совершенно необходимо, чтобы занялись исследованием этой проблемы.



МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВ ВЫДЕЛЯЮЩЕГОСЯ ТЕПЛА МОКРЫМ ПУТЕМ [76]

[Доложено 13 декабря 1844 г.]

1) С того времени, как вопрос о количестве тепла, выделяющегося при образовании химических соединений, приобрел новое значение благодаря вниманию, которым его удостоила Парижская Академия наук, я более чем кто-либо заинтересован в строгой проверке первого закона, сформулированного мною для кратных тепловых отношений. Я подверг его многочисленным испытаниям, которые привели к общему методу [77] определения водным способом количеств тепла, выделяющегося при химических взаимодействиях.

2) Предположим, что в качестве исходного мы имеем некоторое вещество, допускающее несколько степеней гидратации, как, например, серную кислоту. Возьмем такое весовое количество или такой объем каждого из этих гидратов, чтобы в них содержалось одинаковое количество безводной серной кислоты. Затем определим количество воды, необходимое для того, чтобы привести каждый из этих гидратов к определенному составу, одинаковому для всех них. После этих приготовлений условимся считать, что формулы, соединенные знаком +, обозначают количества и природу веществ, предназначенных к соединению, и что эти вещества имеют одинаковую температуру.

Предположим:

$\dot{H}\ddot{S} + 21\,\dot{H}$	выделяет	количество	теплоты	A
$\dot{H}^2\ddot{S} + 20\,\dot{H}$	»	»	»	B
$\dot{H}^3\ddot{S} + 19\,\dot{H}$	»	»	»	C
$\dot{H}^6\ddot{S} + 16\,\dot{H}$	»	»	»	D

Обозначим через M количество смеси или образовавшегося соединения, через c теплоемкость жидкости и через t повышение температуры. Тогда для выделившихся количеств тепла A, B, C мы будем иметь

$$Mct = A$$
$$Mct_1 = B$$
$$Mct_2 = C$$

Так как, согласно условиям постановки опыта, величины M и c остаются постоянными, то мы имеем:

$$A : B : C = t : t_1 : t_2,$$

или, что то же, количества выделяющегося тепла пропорциональны повышениям температуры.

Чтобы получить величины A, B, C (которые обозначают количества теплоты), необходимо знать величину c, т. е. удельную теплоемкость. Вот как мы ее находим. Величина M в каждом уравнении состоит из двух частей, из которых одна есть количество кислоты, а другая — вода. Первую величину обозначим через α, а вторую через β. Тогда имеем для выделившейся теплоты A, предполагая, что α и β имеют одну и ту же начальную температуру:

$$(\alpha + \beta)\, tc = A.$$

Если мы повторяем опыт, изменяя температуру β, то мы прибавляем или отнимаем по желанию некоторое определенное количество тепла. Пусть таким количеством тепла будет $\beta\tau$. В от-

ношении же кислоты α предположим, что она имела ту же начальную температуру, что и в предыдущем опыте, и тогда получим

$$(\alpha+\beta)\,ct' = (\alpha+\beta)\,ct - \beta\tau.$$

Так как t и t' представляют собой разность между начальной температурой кислоты и конечной температурой смеси, то

$$c = \frac{\beta\tau}{(\alpha+\beta)(t-t')}.$$

Нельзя удовольствоваться определением c только для одного значения величины A. Ее необходимо определять отдельно для каждого уравнения. Эти все величины должны согласоваться между собою, что служит доказательством правильности полученных результатов и одновременно средством для нахождения вероятных пределов ошибок.

3) Если выразим равенство $(\alpha+\beta)\,tc = A$ в виде

$$(\dot{\text{H}}^{6}\ddot{\text{S}} + 19\,\dot{\text{H}})\,tc = Mtc,$$

то заметим, что величина удельной теплоемкости составных частей здесь не указана. Теплоемкость воды указывать не требуется, так как она принимается равной единице; удельную же теплоемкость кислоты обозначим через c'. Мы видели, каким образом можно определить величину c; предположим, что имеем выражение

$$(\dot{\text{H}}^{12}\ddot{\text{S}}c' + 13\,\dot{\text{H}})\,tc = A$$

и что в нем содержится только одна неизвестная величина c'. Нужно остерегаться вычислять из этого уравнения величину c, алгебраическим путем, ибо для этого было бы необходимо сделать некоторые предположения. (Подобная ошибка была сделана Рудбергом[78] и не была исправлена*). В нашем случае опыт был поставлен таким образом, чтобы M было равно $\dot{\text{H}}^{25}\ddot{\text{S}}$. Но если мы поставим его так, чтобы M в конце опыта будет равно $\dot{\text{H}}^{12}\ddot{\text{S}}$,

* Poggendorff's Annalen, XXXV, p. 474. — [Гесс].

то получим, например, $(\dot{H}^6\ddot{S}c'' + 6\dot{H})\,t'c' = A'$. Тогда определяют величину c', как это было указано выше. Далее перейдем к величине c'', пока это легко выполнить и, наконец, находим с определенной точностью соотношение между c, c', c'', т. е. соотношение удельных теплоемкостей кислоты при разных концентрациях.

4) Если количества кислоты и воды, указанные в формулах § 2, выбраны так, что, действуя соответствующим образом, мы получаем кратные количества теплоты, то, обозначив наименьшее количество теплоты через a, получим для каждой кислоты следующие кратные величины:

$$\dot{H}\ddot{S} = 5a$$
$$\dot{H}^2\ddot{S} = 3a$$
$$\dot{H}^3\ddot{S} = 2a$$
$$\dot{H}^6\ddot{S} = a.$$

Предположим теперь, что вместо того, чтобы взять в точности необходимые количества воды, были взяты несколько бо́льшие или меньшие ее количества.

В первом случае к величине a мы прибавляем некоторое количество теплоты x. Однако, согласно условиям опыта, это количество остается одним и тем же для всех указанных степеней гидратации, и мы имеем $5a + x$, $3a + x$, $2a + x$ и $a + x$, так что, комбинируя попарно получающиеся отсюда уравнения, можно всегда определить значения a и x. А так как для x всегда должно получаться одно и то же значение, то оно может *служить методом проверки точности опытов*. Этот метод проверки точности менее кропотлив, чем метод удельных теплоемкостей.

Как мы видим, *очень важно действовать так, чтобы окончательно полученная смесь всегда была определенного состава*. Отойти от этого правила — значит сделать грубую ошибку, которую нельзя исправить никакими вычислениями.

Необходимо заметить следующее: если воды было взято больше того количества, которое нужно, чтобы получить точные кратные количества теплоты, то *все экспериментально полученные количества теплоты будут слишком велики по сравнению с теми количествами теплоты, которые следуют далее, начиная с наиболее слабой кислоты*. Обратное имеет место, если количества воды слишком малы.

Само собою разумеется, что метод, аналогичный изложенному выше, применим также к тем количествам теплоты, которые выделяются при взаимодействии кислот со щелочами, если только за исходную берется та кислота, различные степени гидратации которой хорошо изучены.

Ниже я привожу конечные результаты нескольких опытов, чтобы позже связать с ними некоторые соображения, по существу имеющие общее с этим вопросом:

	t	c	Выделившаяся теплота
$\dot{H}\ddot{S} + 21\,\dot{H}$	37,2		205,01
$\dot{H}^2\ddot{S} + 20\,\dot{H}$	22,4		123,44
$\dot{H}^3\ddot{S} + 19\,\dot{H}$	15,1	0,8642	83,181
$\dot{H}^6\ddot{S} + 16\,\dot{H}$	7,5	0,8645	41,33

Примечание. Выделившаяся теплота отнесена к одному грамму безводной кислоты. Мы положили $M = 4481$ и $Mc = 3874$. Водяное число стеклянного сосуда равно 285.

В другой серии опытов, которые я специально поставил для изучения предложенного метода, но которые я не считаю достаточно точными в отношении расчетов абсолютных количеств теплоты, так как примененная кислота содержала некоторое количество окислов азота,— я получил 41,21 в качестве единицы теплового эквивалента

для кислоты состава $\dot{H}^6\dddot{S}$, и следующие удельные теплоемкости:

$\dot{H}^2\dddot{S}$	приведенная	к	$\dot{H}^{24}\dddot{S}$	0,8907
$\dot{H}^3\dddot{S}$	»	»		0,8937
$\dot{H}^3\dddot{S}$	»	»	$\dot{H}^{24}\dddot{S}$	0,8916
$\dot{H}^3\dddot{S}$	»	»		0,8925
$\dot{H}^{12}\dddot{S}$	»	»		0,8943
$\dot{H}^{12}\dddot{S}$	»	»		0,8943
			Среднее. .	0,89286

Я думаю, что полученные результаты с полной надежностью могут быть использованы в термохимических расчетах. Если, как мне хочется думать, опыты г-на Абриа [79] с безводной кислотой не содержат слишком грубых ошибок, то можно принять, что первый эквивалент воды выделяет в три раза больше тепла, чем второй ее эквивалент. Тогда получаем следующие величины:

$\dddot{S}+\dot{H}$	247,98
$\dot{H}\dddot{S}+\dot{H}$	82,66
$\dot{H}^2\dddot{S}+\dot{H}$	41,33
$\dot{H}^3\dddot{S}+3\dot{H}$	41,33
$\dddot{S}+6\dot{H}$	$413{,}30=10\times 41{,}33$

При опубликовании этого метода я ставил своею целью показать, что каждое исследование количеств выделяющегося тепла, по крайней мере водным путем, может быть подвергнуто строгой проверке. Поэтому весьма желательно, чтобы каждая новая работа содержала данные, необходимые для установления степени ее надежности.



ЗАМЕТКА О ТЕПЛОТЕ ПЛАВЛЕНИЯ ЛЬДА И О ЕГО ТЕПЛОЕМКОСТИ[80]

[Доложено 14 января 1848 г.; вторично представлено 20 сентября 1850 г.]

Когда мы занимаемся термохимическими исследованиями, в которых приходится считаться с теплоемкостью воды как в жидком, так и в твердом состоянии, необходимо знать в точности как теплоту плавления льда, так и его теплоемкость.

Известно, что на основании исследований Лавуазье и Лапласа физики выражают теплоту плавления льда величиной 75.

В 1847 г. Провостэ[81] и Дэзэн[82] (Provostaye et Desains), проведя исследование по этому вопросу, нашли величину 79,1, которая, по их мнению, отклоняется от истинной величины не более, чем на 0,3.

Повторив их опыты, Реньо (Régnault) приводит среднюю величину 79,36. Эти ученые пользовались снегом или льдом при 0°, веществами, вызывающими ряд затруднений при их использовании. Кроме того, г-да Провостэ и Дэзэн думали исключить возможность ошибки, изменяя соотношение воды и льда. Обозначим количество льда через m. При первом взгляде на формулу становится ясным, что все уравнение делится на m и, следовательно, эта величина не может изменить результата. С другой стороны, в каждом данном приборе всегда имеет место лишь одно соотношение между массой воды M и льда m, при котором наблюдение является наиболее выгодным. В действительности, следует изменять температуру льда.

Несколько позднее Дэзэн занялся определением удельной теплоемкости льда, которую до этого времени считали равной 0,9, а затем 0,75, и, которая при определении по методу смешения получается равной 0,51. С другой стороны, Персон [83] (Person) нашел эту величину равной 0,5 и 0,56.

Всем выше приведенным работам свойственно то общее, что в них пытались определить или теплоту плавления льда, или же его теплоемкость, считая известной, то одну, то другую из этих величин.

В работах, которые я провел методом смешения для определения теплоты плавления льда и теплоемкости его, я не делал никаких предположений относительно этих величин, и вместо того, чтобы применять лед при 0°, я всегда использовал более низкие температуры. Ввиду того, что условные уравнения содержат только два неизвестных, было бы совершенно достаточно провести опыты при двух различных температурах. Однако, чем больше поставлено опытов, тем лучше.

Опыты проводились в комнате, окна которой были обращены на север. Она не сообщалась ни с каким нагреваемым помещением, а так как эту комнату можно было отапливать, то представлялось возможным поддерживать в ней зимой любую желаемую температуру ниже 0°. Снаружи одного из окон была сооружена маленькая комнатка — клетка, две стенки которой были остеклены. Клетка непосредственно сообщалась с комнатой. В эту клетку помещались весы для взвешивания и большая корзинка, содержащая около 50 кг кусков битого льда величиной с орех. В течение дня лед несколько раз перемешивался лопаткой. Наблюдались показания двух термометров — одного, помещенного во льду, и другого, подвешенного в клетке. Когда оказывалось, что показания совпадают и не обнаруживают колебаний, то приступали к выполнению опыта. Нужно отказаться от опыта, если температура льда во время опыта изменяется; можно сказать определенно, что такие опыты не заслуживают доверия. Теплоемкость льда сама по себе слишком малая величина, чтобы на ней не отражались малейшие температурные колебания. Поэтому нужно выбирать подходящее время для опытов и производить их только при

благоприятных обстоятельствах, т. е. при постоянной температуре. Кроме того, я всегда выбирал для воды такую начальную температуру, чтобы конечная температура была близка к комнатной температуре. При наблюдении температуры воды в момент, предшествующий погружению льда, нет надобности вводить поправку на лучеиспускание аппарата; я, однако, исключил ее только после ряда наблюдений над продолжительностью охлаждения аппарата.

Ниже приводятся данные опытов. Так как водяное число калориметра равно 256 г воды, мы обозначим через M величину 256 + вода, примененная для опыта.

t — начальная температура t'' — температура льда
t' — конечная температура Вес льда, $m = 1225,4$ г

№ 1	$t'' = 9$	$t = 18,95$	$t' = 7,8$	$M = 10242$
№ 2	$t'' = 9$	$t = 18,15$	$t' = 7,1$	$M = 10243$
№ 3	$t'' = 4,3$	$t = 17,8$	$t' = 7,1$	$M = 10244$
№ 4	$t'' = 4,3$	$t = 18,5$	$t' = 7,4$	$M = 10243$
№ 5	$t'' = 4,3$	$t = 17,8$	$t' = 7,1$	$M = 10244$
№ 6	$t'' = 3$	$t = 18,7$	$t' = 7,9$	$M = 10242$
№ 7	$t'' = 3$	$t = 17,6$	$t' = 6,95$	$M = 10244,6$
№ 8	$t'' = 3$	$t = 17,6$	$t' = 6,95$	$M = 10244,6$
№ 9	$t'' = 3$	$t = 18,8$	$t' = 8$	$M = 10242,4$
№ 10	$t'' = 7$	$t = 17,97$	$t' = 7,1$	$M = 10244$
№ 11	$t'' = 7$	$t = 17,775$	$t' = 6,9$	$M = 10244,3$
№ 12	$t'' = 7$	$t = 17,775$	$t' = 6,9$	$M = 10244,3$
№ 13	$t'' = 10$	$t = 17,85$	$t' = 6,8$	$M = 10244,1$
№ 14	$t'' = 10$	$t = 17,9$	$t' = 6,85$	$M = 10244$
№ 15	$t'' = 10$	$t = 17,75$	$t' = 6,7$	$M = 10244,3$
№ 16	$t'' = 12,5$	$t = 17,9$	$t' = 6,65$	$M = 10244$
№ 17	$t'' = 12,5$	$t = 17,9$	$t' = 6,65$	$M = 10244$
№ 18	$t'' = 12,5$	$t = 17,9$	$t' = 6,65$	$M = 10244$
№ 19	$t'' = 12,5$	$t = 20,9$	$t' = 9,3$	$M = 10238$
№ 20	$t'' = 12,5$	$t = 20,75$	$t' = 9,2$	$M = 10238$
№ 21	$t'' = 12,5$	$t = 18,1$	$t' = 6,8$	$M = 10244$

Продолжение

№ 22	$t''=7$	$t=18$	$t'=7,1$	$M=10244$
№ 23	$t''=4,5$	$t=18$	$t'=7,15$	$M=10244$
№ 24	$t''=4,5$	$t=18,5$	$t'=7,7$	$M=10244$
№ 25	$t''=4,5$	$t=17,95$	$t'=7,2$	$M=10244$
№ 26	$t''=4,5$	$t=18$	$t'=7,2$	$M=10244$
№ 27	$t''=3$	$t=18,2$	$t'=7,6$	$M=10243,6$
№ 28	$t''=3$	$t=18$	$t'=7,35$	$M=10243,6$
№ 29	$t''=3$	$t=18,2$	$t'=7,55$	$M=10243,6$
№ 30	$t''=13,5$	$t=18$	$t'=6,7$	$M=10244$
№ 31	$t''=13,5$	$t=17,9$	$t'=6,7$	$M=10244$
№ 32	$t''=13,6$	$t=19,3$	$t'=7,9$	$M=10241,8$
№ 33	$t''=13,6$	$t=18,8$	$t'=7,4$	$M=10242,8$
№ 34	$t''=13,6$	$t=20,6$	$t'=9,15$	$M=10239,3$
№ 35	$t''=13,6$	$t=19,5$	$t'=8,05$	$M=10241,5$
№ 36	$t''=13,6$	$t=19,6$	$t'=8,2$	$M=10241,3$
№ 37	$t''=13,6$	$t=20,2$	$t'=8,7$	$M=10240,2$
№ 38	$t''=7,6$	$t=19,95$	$t'=8,8$	$M=10240,7$
№ 39	$t''=7,6$	$t=20,2$	$t'=9,05$	$M=10240,2$
№ 40	$t''=7,6$	$t=20,25$	$t'=9,1$	$M=10240$

Мы имеем: $Mt = Mt' + mt' + mct'' + mL$. Отсюда находим:

$$\frac{M(t-t')}{m} - t' - ct'' = L.$$

Из данных вышеприведенных опытов получаем для скрытой теплоты L следующие величины:

№ 1	$L=85,39-9c$	№ 8	$L=82,085-3c$
№ 2	$L=82,266-9c$	№ 9	$L=82,272-3c$
№ 3	$L=82,348-4,3c$	№ 10	$L=83,812-7c$
№ 4	$L=82,46-4,3c$	№ 11	$L=84,014-7c$
№ 5	$L=82,348-4,3c$	№ 12	$L=84,014-7c$
№ 6	$L=82,366-3c$	№ 13	$L=85,574-10c$
№ 7	$L=82,086-3c$	№ 14	$L=85,524-10c$

№ 15	$L = 85{,}676 - 10c$	№ 28	$L = 81{,}731 - 3c$
№ 16	$L = 87{,}397 - 12{,}5c$	№ 29	$L = 81{,}475 - 3c$
№ 17	$L = 87{,}396 - 12{,}5c$	№ 30	$L = 87{,}765 - 13{,}5c$
№ 18	$L = 87{,}396 - 12{,}5c$	№ 31	$L = 86{,}97 - 13{,}5c$
№ 19	$L = 87{,}617 - 12{,}5c$	№ 32	$L = 87{,}38 - 13{,}6c$
№ 20	$L = 87{,}3 - 12{,}5c$	№ 33	$L = 87{,}89 - 13{,}6c$
№ 21	$L = 87{,}665 - 12{,}5c$	№ 34	$L = 86{,}53 - 13{,}6c$
№ 22	$L = 84{,}022 - 7c$	№ 35	$L = 87{,}64 - 13{,}6c$
№ 23	$L = 83{,}553 - 4{,}5c$	№ 36	$L = 87{,}07 - 13{,}6c$
№ 24	$L = 82{,}584 - 4{,}5c$	№ 37	$L = 87{,}40 - 13{,}6c$
№ 25	$L = 82{,}666 - 4{,}5c$	№ 38	$L = 84{,}38 - 7{,}6c$
№ 26	$L = 33{,}503 - 4{,}5c$	№ 39	$L = 84{,}12 - 7{,}6c$
№ 27	$L = 81{,}0 - 3c$	№ 40	$L = 84{,}07 - 7{,}6c$

Как видно, эти значения изменяются главным образом только в зависимости от температуры льда. Если мы возьмем среднее из всех тех величин, при которых лед имел одну и ту же температуру, мы получим следующие средние значения (n — число опытов):

a b	
$L = 85{,}328 - 9c$	2 (n)
$L = 87{,}347 - 13{,}5c$	2 (n')
$L = 82{,}385 - 4{,}3c$	3 (n'')
$L = 85{,}591 - 10c$	3 (n''')
$L = 83{,}965 - 7c$	4
$L = 83{,}076 - 4{,}5c$	4
$L = 87{,}491 - 12{,}5c$	6
$L = 81{,}859 - 3c$	7
$L = 87{,}31 - 13{,}6c$	6
$L = 84{,}19 - 7{,}6c$	3
	40

Чтобы все эти величины вошли в уравнения, напишем:

I

$$(n+n'+n''\ldots)L=(an+a'n'+a''n''\ldots)-(bn+b'n'+b''n''\ldots)$$

II

$$(bn+b'n'+b''n''\ldots)L=$$
$$=(anb+a'n'b'+a''n''b''\ldots)-(b^2n+b^{2'}n'+b^{2''}n''\ldots)$$

Подставив числа, получим:

$$40\,L=3391{,}83-334{,}3\,c$$
$$334{,}3\,L=28695-3442{,}4\,c$$

Следовательно: теплота плавления льда . . . $L=80{,}34$
теплоемкость льда . . . . . $c=0{,}533$

P. S. Указанные в этой заметке результаты опытов, доложенные Академии 14 января 1848 г., должны, я полагаю, обратить внимание читателей на то обстоятельство, что г-н Персон (Person) получил недавно (и совершенно независимо от меня, так как он не знал о моей работе), как среднее из шести опытов для теплоты плавления льда величину 80,02 и для теплоемкости его $c = 0{,}48$. Эти две величины были получены каждая в отдельности, как это практиковалось раньше *.

---

* Comptes rendus, T. XXX, p. 526.— [Гесс].



ПРИЛОЖЕНИЯ

ОТ РЕДАКТОРА

Прошло более ста лет с тех пор как знаменитый Гесс, вся творческая жизнь которого была отдана России и чьи открытия ныне пользуются мировой известностью, положил основание современной термохимии, одному из важных разделов химических наук. А между тем до сих пор эти труды еще ни разу не были переведены с распространенного в нашей Академии в первой половине прошлого века французского языка на русский.

Настоящее издание содержит все опубликованные академиком Германом Ивановичем Гессом статьи, посвященные его исследованиям в области термохимии, благодаря которым его имя навсегда останется в анналах истории науки и с которыми несравнимо по значимости все другое им сделанное. Также публикуются три письма Г. И. Гесса к Араго, содержащие много интересного материала в области термохимических исследований. Они печатались в 30-х и в 40-х гг. XIX в. в журнале Петербургской Академии наук «Bulletin de l'Academie de St.-Pbg.», издававшемся на французском языке, а также в «Annalen der Physik und Chemie Poggendorf»,— на немецком языке. Бо́льшая часть термохимических исследований Гесса была опубликована также в «Erdm. Journ. Prak. Chem.». Перевод с французского был сделан А. П. Окатовым и Г. Н. Кладо, причем французский текст сверялся с немецким. «Письмо к г-ну Араго о термонейтральности» переведено Д. Н. Трифоновым; «Письмо к г-ну Араго о новых термохимических исследованиях» переведено С. Д. Бахрах.

При переводе названий химических соединений использовалась номенклатура, в разработке которой сам Гесс принимал активнейшее участие и которая была принята в его учебнике «Основания чистой химии». Это та же номенклатура, которой пользовался впоследствии Д. И. Менделеев в своих «Основах химии» и которая сравнительно мало отличается от применяемой в наше время, а потому она остается понятной современному читателю.

Совсем не так обстоит дело с весовыми и формульными обозначениями. Гесс писал на языке химии эквивалентных весов; молекулярная гипотеза Авогадро еще не была принята. Атомные веса многих элементов сильно отличались от нынешних, формулы состава были другими, само их начертание заметно отличалось от употребляемого теперь. Поэтому перевод пришлось снабдить пояснениями, без которых его текст недоступен для понимания. В процессе подготовки книги к изданию выяснилось, что некоторые из расчетов Гесса содержат арифметические ошибки. Оказалось, что имеют место и несовпадения между несколькими цифрами во французском и в немецком текстах. В отдельных местах эти ошибки были устранены, хотя следует отметить, что их наличие нигде не сказывается на результативных выводах. В целом ряде случаев Гесс не приводит в тексте обозначений единиц измерения. Редакция тем не менее не сочла возможным вводить от себя обозначения там, где они не даются самим автором, поскольку их отсутствие не может вызвать каких-либо недоразумений и поскольку в таком академическом издании, как «Классики науки», следует как можно более близко придерживаться подлинника.

В годы начала своих термохимических исследований Гесс уже был широко известным популяризатором науки, выдающимся лектором, автором ясно и доступно написанного учебника. Можно было бы ожидать, что также ясно и доступно будут написаны и его термохимические работы, которым, кстати, он сам придавал огромное значение. Но в действительности этого не было. Они написаны языком тяжелым и довольно трудным для понимания, свидетельствующим, по-видимому, о том, что новая область, в которую

Гесс сделал столь исключительный вклад, давалась ему самому совсем не так легко, как, например, аналитические работы, привычные ему с молодых лет.

Может быть в этом одна из причин, объясняющих нам, почему его работы обратили на себя внимание ученого мира нескоро — намного позже его смерти. Во всяком случае термохимические исследования Гесса трудны для понимания и теперь, в русском переводе, и многие места требуют при чтении напряженного внимания. Этим была обусловлена необходимость приводимых в данной книге примечаний (составлены А. П. Окатовым, А. Ф. Капустинским, Д. Н. Трифоновым), а также приложенной в конце книги статьи, описывающей творческую жизнь Гесса и комментирующей его работы.

Член-корреспондент АН СССР
А. Ф. Капустинский



А. Ф. Капустинский

ГЕРМАН ИВАНОВИЧ ГЕСС И ЕГО РОЛЬ В СОЗДАНИИ И РАЗВИТИИ ТЕРМОХИМИИ

Термохимия как наука о тепловых эффектах, которыми сопровождаются химические и физико-химические процессы, имеет большое теоретическое и практическое значение.

Энергетика химических процессов является исключительно важным вопросом в химии. Зная количество теплоты, выделяющейся или же поглощающейся в тех или иных реакциях, мы в состоянии не только подойти к оценке прочности химических связей между частицами в молекулах и кристаллах, но и указать условия, в которых может быть осуществлено интересующее нас превращение. В технике на этом же основании судят как о самой возможности реализации любого химико-технологического или же металлургического процесса, так и о требуемых для его проведения затратах энергии, что имеет огромное экономическое значение. Во всех смежных разделах науки, а именно, в электрохимии, спектрохимии, теории строения вещества, кинетике и катализе при расчетах используются значения теплот различных реакций.

Строгий и беспристрастный анализ опубликованных на протяжении более чем двухсот лет материалов по термохимии позволяет сделать вполне определенный вывод: эта отрасль химии зародилась и оформилась главным образом в нашем Отечестве; у нас она плодотворно развивалась в тесном контакте с зарубежной наукой, особенно

с научными школами Франции и Германии. Всемирной известностью пользуются такие ученые, как Ломоносов, Гесс, Бекетов, Лугинин, Каблуков, Вревский и другие, внесшие вклад в сокровищницу знаний [1]. Однако в некоторых публикациях последнего времени эти положения хотя и не оспариваются, но фактически игнорируются [2—5]. В связи с этим особенно важно установить действительный вклад в сокровищницу мировой науки, сделанный наиболее выдающимися учеными различных стран мира, в том числе и таким крупным ученым России, каким был Г. И. Гесс.

Настоящий сборник из серии «Классики науки», содержащий статьи Гесса, посвященные термохимическим исследованиям, дает повод и возможность для подробного, объективного и критического анализа вопроса о возникновении и развитии термохимии и той роли, которую играли в этом труды Германа Ивановича Гесса.

Кем же были сделаны первые шаги в новом для химии того времени направлении — термохимии — и правильно сформулированы ее начальные и, вместе с тем, фундаментальные представления, используемые и поныне? Прежде всего знаменитым ученым, к которому восходят истоки физической химии вообще,— Михаилом Васильевичем Ломоносовым.

Его исследования термических свойств солевых растворов положили начало термохимии растворов. Более существенно то, что Ломоносов, последовательно проводя в науке материалистическую концепцию атомизма, одним из первых дал правильное и ныне общепринятое объяснение природы теплоты, как движения мельчайших частиц, составляющих данное тело. Не ограничиваясь этим, Ломоносов наметил подход к выяснению сущности всех трех начал термодинамики. Таким образом, термохимия, опирающаяся, как известно, на начала термодинамики, своими истоками восходит к трудам М. В. Ломоносова [6—7].

В первый, подготовительный период создания термохимии, когда еще только начали формироваться ее основные представления и делались первые попытки опытного изучения тепловых эффектов физико-химических превращений, отдельные исследования были

выполнены также Лавуазье и Лапласом во Франции, Блэком в Англии, Захаровым в Петербурге.

Второй период в развитии термохимии начался много позже трудами Гесса. В этот период термохимия уже смогла выступить как оформившаяся самостоятельная дисциплина.

Творческой жизни Гесса и его научным достижениям, среди которых особое внимание будет уделено его термохимическим работам, мы и посвятим настоящую статью.

Герман Иванович Гесс [8—12] принадлежит к числу ученых, обогативших науку трудами первостепенного значения. Уже давно всеобщее признание получил основной закон термохимии, закон постоянства сумм (тепла), открытый Гессом и носящий его имя. Теория электролитической диссоциации также базируется на установленном Гессом законе термонейтральности. Гессу принадлежат и ценные работы в области аналитической и органической химии. По его учебнику «Основания чистой химии» (1-е изд., 1831 г.; 7-е изд. 1849 г.) училось целое поколение химиков.

Гесс родился 7 августа 1802 г. в г. Женеве. Когда Гессу исполнилось три года, его отец, швейцарский художник, эмигрировал в Петербург. Воспитание и образование Гесс получил в России. Вся плодотворная деятельность Германа Ивановича целиком протекала в России, ставшей для него истинной родиной, беззаветному служению которой была посвящена вся его жизнь.

Двадцати лет, желая изучить медицину, Гесс поступил в Дерптский (Юрьевский) университет (ныне Тартусский). Под влиянием лекций известного химика Озанна и специалиста по геогнозии Энгельгардта, он заинтересовался химией и изучением природных процессов. Для диссертации на степень доктора медицины он избрал тему: химический состав и лечебные свойства минеральных вод России. И впоследствии, по окончании университета, он уделял много внимания этим исследованиям. Такие работы требовали хорошей подготовки по аналитической химии. В то время в наших университетах не было выдающихся химиков-аналитиков, поэтому для завершения образования Гесс отправился на четыре месяца в Стокгольм, где за-

нимался у знаменитого шведского ученого Берцелиуса. О работе Гесса Берцелиус направил в Петербург государственному канцлеру графу Румянцеву наилучший отзыв.

Будучи студентом в Юрьеве, Гесс получал стипендию, приняв тем самым обязательство отбывать службу по назначению. По окончании курса он уехал в Иркутск, где выполнял ряд важных работ по здравоохранению (предотвращение глазных заболеваний, устранение порчи поваренной соли при хранении и т. д.), а также геолого-минералогические исследования, связанные с экспедициями на Урале, Байкале, в Кяхту. Анализы Туркинских минеральных вод, описание горных пород и местности у берегов Байкала он докладывал и публиковал в Академии наук. Эти работы привлекли внимание академических кругов, в особенности академика Паррота. 29 октября 1828 г. Гесса избрали адъюнктом Академии наук. Дальнейшая его деятельность подтвердила предвидение академика Паррота, писавшего в своем представлении, что «Академия в этом умном и так многосторонне образованном молодом естествоиспытателе делает не только очень полезное, но и со временем очень почетное приобретение, причем он окажет важные услуги как химическим работам, здесь, в нашей среде, и в путешествиях как геогност, и что избранием его она приобретает заслугу перед отечественной наукой».

Ко времени избрания Гесса адъюнктом, химия, некогда блестяще представленная в Академии Ломоносовым, находилась в состоянии упадка. Лаборатория Ломоносова давно уже была разрушена. Отошла в прошлое и выдающаяся деятельность Ловица, Лаксмана и Севергина. Поэтому на Гесса возлагались большие надежды, побудившие ряд академиков и профессоров поддержать его кандидатуру.

С первых же шагов на новом поприще молодой адъюнкт начал кипучую деятельность. Еще не надеясь на возможность создать сразу академическую химическую лабораторию, он просит помочь ему организовать ее у себя в квартире. Конференция Академии согласилась с его проектом и ассигновала необходимые средства для приобретения посуды, реактивов, приборов.

Если вначале адъюнктом докладывались только лишь рецензии и отдельные, не имевшие большого научного значения, анализы, то через год после избрания Гесс представил Конференции сообщение об изобретенном им гигрометре и доклад о содержании брома в воде источников Старой Руссы. Несколько позже он сообщил о первом выполненном им анализе невской воды.

Плодотворная деятельность молодого химика, представляющего академическому собранию одно сообщение за другим, и явная недостаточность его «домашних рессурсов» для широкого развертывания работ, побудили Академию удовлетворить его ходатайство об организации новой академической лаборатории, которая и была создана 10 февраля 1830 г. в главном здании Академии наук на набережной Невы; до этого Академия наук в течение почти полувека не имела собственной химической лаборатории.

Поглощенный заботами по ее устройству, Гесс не оставлял работ по изучению вод и минералов. Польза, приносимая его исследованиями, отмечалась неоднократно; в частности, Академия отметила улучшения, внесенные Гессом в соляной промысел. Все это сказалось на положении молодого ученого, приобретавшего все большую известность. В возрасте 28 лет Гесс избран академической Конференцией экстраординарным академиком. Избрание совсем в молодые годы (адъюнктом — в 26 лет, экстраординарным академиком — в 28 лет и академиком — в 32 года) дало ему возможность самым широким и плодотворным образом отдаться кипучей, неутомимой деятельности и полностью проявить свои дарования. Став академиком не на склоне лет, а в самом расцвете творческих сил, он сделал свои самые значительные открытия уже занимая по праву высокое положение в науке.

На рубеже тридцатых и сороковых годов прошлого века Гесс начал работать в двух новых направлениях, принесших ему впоследствии еще более широкую известность. Во-первых, он приступил к чтению в Академии наук публичных лекций по химии, чем начался длительный период его работы, как выдающегося педагога и популяризатора химических знаний. Во-вторых, его научная деятельность

в основном направляется на исследование процессов, в которых происходит выделение тепла, т. е. на ту область, которая впоследствии принесла ему мировую славу.

Но наряду с этим он не прекращает работ по изучению минералов и горных пород. Сначала он описал анализированный им минерал — силикат алюминия, которому дал название вертита. Затем Гесс открыл новый минерал и назвал его в честь бывшего тогда президентом Академии наук С. С. Уварова — уваровитом ($Ca_2Cr_2(SiO_4)_3$). Позже, он открыл гидроборацит ($CaO \cdot MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 6H_2O$), а спустя еще год — фольбортит ($Ca_3 (VO_4)_2 \cdot CuO) \cdot 7H_2O$) и, наконец, описал теллурид серебра, найденный в Колыванском месторождении и названный в честь Гесса — гесситом (Ag_2Te); Гесс указал способ извлечения из упомянутого минерала теллура.

Исследования по минеральной химии постепенно расширились в работы по неорганической химии вообще. Он берется за решение вопросов, тесно связанных с практикой: изучение состава окислов кобальта, перегонка серной кислоты (в частности, он установил, что при этом процессе образуется серный ангидрид), применение горячего дутья в доменном процессе.

В последней работе, о которой мы еще будем говорить в дальнейшем, Гесс пришел к обоснованному им выводу, ныне повсеместно используемому в металлургической практике, о том, что применение горячего дутья в домнах должно дать большое «сбережение горючего материала». Здесь, как и в других работах Гесса, полностью проявляется основная черта творчества ученого-патриота: трудиться над темами, практическое внедрение результатов которых приводило бы к поднятию благосостояния Отечества.

Гесс стал выдающимся химиком, образно выражаясь, войдя в науку через ворота минеральной химии,— занимаясь изучением природных вод и минералов. Этому разделу химии была посвящена его первая студенческая работа в Тарту, его диссертация и работа у Берцелиуса, деятельность в Сибири и на Урале, исследования, выполненные на протяжении ряда лет в Петербурге. Затем он расширил диапазон своих исследований на физическую и органическую

химию, постоянно имея в виду внедрение в практику результатов научных изысканий. Укажем лишь некоторые из наиболее важных работ Гесса в этом направлении. Например, следует отметить обстоятельное изучение обработки сырой платины, при изложении которого он привел и методы анализа. Одним из первых он изучил свойство губчатой платины ускорять реакцию между водородом и кислородом.

Он впервые произвел анализ газа бакинских огней и, едва ли не впервые в России, исследования по пирогенизации нефти.

В области органической химии обращают на себя внимание следующие работы Гесса: установление состава полученной им сахарной кислоты ($C_6O_8H_6$); изучение древесных смол и воска; модификация метода элементарного анализа в токе кислорода, что впервые дало возможность анализировать каменные и бурые угли; открытие в нефти двух классов углеводородов — активных и неактивных (предельных и непредельных по современной терминологии).

Начиная с 1830 г. Гесс, как уже отмечалось, приступил к чтению публичных лекций и, таким образом, приступил к работе, шедшей с тех пор параллельно его исследовательской деятельности, работе по подготовке кадров. В эти годы была организована первая специальная высшая школа по подготовке химиков-технологов в России — Практический Технологический институт, куда Гесс был назначен инспектором классов (1830 г.). В 1832 г. Гесс избран ординарным профессором химии и технологии Главного Педагогического института (1832—1848 гг.), в котором позже учился Д. И. Менделеев *. Вскоре к этому присоединилось преподавание в Институте корпуса путей сообщения и в Михайловском артиллерийском училище (1838—1849).

* Д. И. Менделеев поступил в Главный педагогический институт примерно за четыре месяца до смерти Гесса (9 августа 1850 г.) и слушал лекции не самого Гесса, а его непосредственного ученика, воспитанника того же института, профессора А. А. Воскресенского. Наряду с записками последнего, студенты занимались по «Основаниям чистой химии» Гесса. Как наиболее распространенным русским учебником химии того времени, Менделеев без сомнения, пользовался им и при написании своих «Основ химии».

Через два года после избрания экстраординарным академиком Гесс получил кафедру в Горном институте, профессором которого он состоял 18 лет, до своей смерти. Здесь он создал лабораторию, ввел практическое обучение химии. Неутомимому педагогу Гессу мы обязаны подготовкой многочисленных кадров, работавших в горном деле, промышленности, школах и высших учебных заведениях, армии.

Деятельность Гесса как педагога нашла свое отражение и в создании первого оригинального и обширного учебного руководства по химии.

В 1831 г. Гесс издал свои «Основания чистой химии» [13]. В двух отношениях его труд является знаменательным. Во-первых, продуманной связью теории и практики; на всем протяжении курса параллельно изложению опытной части дается теоретическая трактовка опытов, полностью находившаяся на уровне науки того времени. И, во-вторых, введением русской химической терминологии. За малыми исключениями, эта терминология, усовершенствованная далее Д. И. Менделеевым, применяется и в настоящее время.

Достоинства этой книги были признаны химиками уже вскоре после ее появления. На протяжении восемнадцати лет она выдержала семь изданий — редкое явление в ту пору. В тридцатых и сороковых годах прошлого века преподавание химии в высших учебных заведениях велось почти исключительно по этому руководству. По нему училось целое поколение русских химиков середины прошлого века; им пользовались и «дедушка русских химиков» — ученик Гесса — А. А. Воскресенский и, в начале своего преподавания в Медико-хирургической академии, Н. Н. Зинин [14] и, поступивший в то время в лабораторию Зинина, А. П. Бородин [15] и многие другие.

В 1848 г. здоровье Гесса ухудшилось, что побудило его прекратить преподавание в Педагогическом институте, а затем и в Михайловском артиллерийском училище. Но и в последний год своей жизни (1850 г.) Гесс продолжает много работать. Так, например, он составил алкоголиметрические правила (заметим, что его спиртомер широко применялся в практике).

В ночь на 1 декабря 1850 года, в Петербурге, Герман Иванович Гесс умер в возрасте 48 лет.

В обзоре жизни и деятельности Гесса мы намеренно не касались цикла его термохимических исследований, собранных в настоящем сборнике, имея в виду детальнее остановиться на них впоследствии.

Изучать теплоты химических реакций Гесс начал уже будучи опытным и известным химиком, экстраординарным академиком. В очень короткий срок он стал одним из лучших экспериментаторов и теоретиков в этой новой области.

Небезынтересно выяснить, что привлекло внимание Гесса к термохимии — новому для него кругу идей и фактов. Безусловно, этот шаг ученого явился плодом долгих раздумий, цель которых была найти новые пути изучения химического сродства и строения химических соединений; в результате этих размышлений Гесс приходит к выводу, что «среди явлений, сопровождающих всякое химическое соединение, имеется одно весьма существенное, которое не было достаточно изучено,— именно, выделение тепла. Я уже несколько раз возвращался к этому вопросу, что видно из доклада, прочтенного мною в Академии в 1831 г. Однако только в 1839 г., после более продолжительных размышлений, мне пришло в голову, что как раз явления, мало бросающиеся в глаза, могут быть наиболее поучительными. После некоторых поисков я остановился на измерении количеств теплоты, выделяемых при соединении серной кислоты с водой в различных пропорциях» [16]. Мы видим, что Гесс начал заниматься вопросами термохимии гораздо раньше, чем опубликовал свои «Термохимические исследования», а именно, с первой половины 30-х годов. Об этом свидетельствует также указание на сообщение, сделанное Гессом в феврале 1834 г. на Конференции Академии «О количестве тепла, выделяемого при химических соединениях» (ссылка на сообщение дается в помещенной в настоящей книге работе Гесса «Заметка о применении горячего воздуха для питания доменных печей»). К сожалению, ранние термохимические работы Гесса ни-

где не были опубликованы, а попытки обнаружить какие-либо материалы, касающиеся их, в архивах успехом не увенчались.

Несомненно, значительное влияние на его исследования в области термохимии оказало следующее обстоятельство: будучи в большой мере практиком, посвятившим много времени изучению важных для промышленности вопросов, Гесс интересовался, в частности, тепловыми эффектами процессов, протекающих в доменных печах, и являясь весьма добросовестным и вдумчивым ученым, он не мог не интересоваться этой проблемой в плане более глубокого ее изучения и вскрытия основных обобщений.

Его исследования по термохимии развивались очень быстро. Уже в начале тридцатых годов Гесс сделал вывод о независимости теплоты реакции от пути процесса. Об этом он впервые сообщил ученому миру (правда, в виде краткой формулировки) в опубликованной им указанной нами выше статье 1836 г. Через четыре года свое обобщение он опубликовал в специальном труде уже не в виде краткого упоминания, а в фундаментальной форме, полностью закрепляющей его приоритет. Здесь формулировка закона постоянства сумм тепла сопровождалась экспериментальным доказательством закона. Гесс писал: «Когда образуется какое-либо химическое соединение, то при этом выделяется всегда одно и то же количество тепла, независимо от того, происходит ли образование этого соединения непосредственно или косвенным путем» [17]. Формулировка сопровождалась тщательным описанием многочисленных опытов, обосновывающих закон, из которых наиболее важными следует считать измерения теплот нейтрализации в растворах различных концентраций. Он писал о том же законе и в последующих статьях (1841 и 1842 гг.).

Гесс применял найденный им закон в самых разнообразных термохимических исследованиях, в том числе и в тех, где он впервые использовал термохимические методы для установления химического строения соединений, предвосхищая этим развитие одного из направлений термохимии в XX в. Гесс ввел обозначения тепловых эффектов

в стехиометрические уравнения, объединив, тем самым, в привычных химику начертаниях, химию и энергетику так, как это принято в настоящее время.

Рассматривая деятельность Гесса, нельзя не придти к выводу, что наиболее важным для науки достижением было открытие им закона постоянства сумм тепла, в котором он настолько близко подошел к полной и строгой формулировке первого начала термодинамики, что участие его в этом творческом акте, вообще говоря принадлежащем не одному исследователю, а целой группе ученых, заслуживает особого обсуждения. В этом обсуждении следует тщательно взвесить как положительные, так и слабые стороны труда Гесса.

В настоящее время, как известно, первое начало термодинамики имеет шесть различных формулировок [18]. Остановимся на одной из них, по своей значимости вполне эквивалентной остальным. В это і формулировке говорится о том, что сумма тепла и работы не зависит от пути процесса. В ней сразу видно близкое соответствие данного положения закону Гесса, гласящему, что тепловой эффект процесса не зависит от пути процесса. Действительно, согласно общеизвестному определению, тепловой эффект как раз и представляет собою: 1) или теплоту, выделенную системой при постоянном объеме (Q_v), когда работа равна нулю, 2) или теплоту, выделенную системой при постоянном давлении, когда тепловой эффект состоит из теплоты, выделенной при постоянном объеме плюс работа системы, то, что ныне обозначается, как Q_p или ΔH.

Вот одна из сводок опытов Гесса по нейтрализации едким кали серной кислоты с различным содержанием воды, произведенных в конденсированной системе (растворы), где совершение внешней работы отсутствует и выделенная теплота есть тепловой эффект реакции при постоянном объеме, опытов, из которых независимость теплового эффекта реакции от пути вытекает, как твердо установленный факт. Последний столбец таблицы убедительно показывает, что, каким бы путем не была проведена реакция, суммарный результат всегда один и тот же.

Результаты опытов Гесса для реакции приведены в таблице:



$$H_2SO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + 2H_2O$$

Состав кислоты	Состав кислоты (в обозначении Гесса)	Теплота, полученная в результате		Сумма
		разбавления	нейтрализации	
H_2SO_4	$\dot{H}\ddot{S}$		597,2	597,2
$H_2SO_4 \cdot H_2O$	$\dot{H}^2\ddot{S}$	77,8	527,1	604,9
$H_2SO_4 \cdot 2H_2O$	$\dot{H}^3\ddot{S}$	116,7	483,4	600,1
$H_2SO_4 \cdot 5H_2O$	$\dot{H}^6\ddot{S}$	155,6	443,4	601,0
			Среднее	601,0

Сопоставляя уже приведенную нами выше (стр. 169) формулировку закона Гесса с результатами экспериментального исследования, мы видим, что Гесс в ясной и убедительной форме установил независимость энергетических изменений от пути процесса, т. е. именно то, что представляет собою одну из фундаментальных формулировок первого начала термодинамики.

Это еще далеко не все. Первое начало термодинамики включает в себя не только идею сохранения, но и идею превращения энергии. Есть все основания считать, что Гесс, столь убедительно доказавший общий принцип сохранения энергии (как независимость наблюдаемых изменений от пути), правильно представлял себе и идею превращения энергии, как неизбежным образом включаемую в содержание открытого им закона.

Давно уже было принято рассматривать в качестве источника и причины химических превращений химические силы, которые первоначально уподоблялись механическим, в частности, гравитационным силам. Достаточно напомнить попытки Ньютона и Лапласа, стремившихся свести химические силы к всемирному тяготению, а также электрохимическую теорию Берцелиуса. В первой половине XIX в. общепризнанным было представление о химическом сродстве

как причине реакции. Тогда почти все ученые под термином «сила» обыкновенно подразумевали то, что ныне понимают под именем энергия. Монография Гельмгольца [19] так и называлась «О сохранении силы», а не энергии.

Гесс говорил о теплоте, выделяющейся в ходе химической реакции, не как о самодовлеющей и ни с чем иным не связанной величине, а как о мере действия химических «сил», что на современном языке означает действие химической энергии. Недаром им было сформулировано и особое положение, подробно рассматриваемое нами в дальнейшем, о теплоте реакции, как о мере химического сродства (á mesures le degré d'affinité). Следовательно, в его труде речь идет об эквивалентном, т. е. ограниченном принципом независимости от пути, превращении химической энергии в теплоту, а не только о принципе сохранения. Вряд ли можно сомневаться в том, что если бы предметом его исследования была не химическая форма движения материи, а механическая работа, допускающая непосредственное измерение и сопоставление с измеряемыми же количествами теплоты, то он, также как и Майер, вычислил бы и самую величину эквивалента. Такова убедительная логика всего его исследования в целом, исследования, в котором он по существу констатирует не только сохранение, но и превращение химической энергии в теплоту. К сожалению, помимо нескольких скупых и кратких формулировок, мы не встречаем в работах Гесса никакого более полного толкования, не находим убедительного для широкой аудитории сколько-нибудь подробного изложения этой важной *качественной* стороны закона сохранения энергии.

Гесс, несомненно, сделал существенно важный шаг в поступательном ходе науки, дав ясную формулировку нового закона, доказав его правильность точными и доныне неоспоримыми опытами, делающими новый принцип не спекуляцией, а бесспорной истиной.

Гесс в своих термохимических исследованиях занимался исключительно вопросами, связанными с тепловыми эффектами, как выразителями работы сил химического сродства; поэтому его деятельность целиком связана именно с первым началом термодинамики.

Более общий принцип — принцип сохранения энергии можно считать лишь подготовленным его трудами, поскольку он более широк по своему содержанию, как это правильно подчеркивал выдающийся термодинамик, немецкий ученый Макс Планк [20]: «Первое начало теории тепла есть не что иное, как принцип сохранения энергии в приложении к явлениям, протекающим с выделением или поглощением тепла». Резюмируя все сказанное выше, можно дать ответ на поставленный нами ранее вопрос о роли Гесса в установлении одного из основных законов термодинамики.

Открытие первого начала термодинамики было подготовлено всем историческим ходом развития науки и явилось достоянием не отдельной личности, а нескольких исследователей. В середине прошлого века на протяжении приблизительно двух десятилетий ученые с различных позиций, теоретически и экспериментально, с разною степенью полноты и точности пришли к результатам, в совокупности составившим собою содержание первого начала термодинамики. Этими учеными, наряду с Гессом, были Юлий Роберт Майер, Джоуль, Гельмгольц. Один из первых, кто оценил значение законов, открытых Гессом, был Гельмгольц, которому принадлежало систематическое, строгое и математически обоснованное изложение принципа сохранения энергии. Изложив исследования Гесса, он писал, что гессовский «закон представляется в данном случае выражением закона сохранения энергии» [19]. Как же следует понимать это утверждение Гельмгольца? Трудно судить, считал ли Гельмгольц обобщение Гесса частным случаем принципа сохранения энергии или же он действительно считал его «выражением закона сохранения энергии», причем, первым по времени, так как работа Майера [21], о которой Гельмгольц, по его собственному признанию, вообще ничего не знал, появилась двумя годами позже; «за» и «против» могут быть приведены одинаково веские соображения. Однако, в соответствии со сказанным нами ранее, мы считаем более вероятным, что Гельмгольц правильно понял значение трудов Гесса, по праву занимающих место в общей системе работ, заложивших основы принципа сохранения.

Во второй половине XIX в. большую роль в популяризации трудов Гесса сыграл В. Оствальд, опубликовавший в 1890 г. в «Классиках точных наук о природе» [22] со своими комментариями основные термохимические работы ученого. Но, к сожалению, тот же Оствальд недооценил роль его открытия. Буквально во всех своих произведениях, где только заходит речь об основах термохимии, Оствальд пишет о законе Гесса, как о следствии из открытого другими закона, к открытию которого Гесс якобы вообще непричастен. Оствальд даже рассматривает труд нашего знаменитого термохимика, как некий парадокс в эволюции научных идей, о чем особенно колоритно говорится в одной из лучших его книг [23], посвященных общим проблемам химии: «...существует даже такой удивительный факт. В химии был открыт (речь идет о Гессе.— *А. К.*) частный случай общего закона... раньше, чем был открыт сам общий закон».

Однако трудно видеть здесь какой-то курьез или парадокс, или нарушение логики в эволюции идей, что, вообще говоря и возможно, но встречается в истории знаний крайне редко.

Вернемся, однако, к работам Гесса.

Величественный труд Гесса еще более выиграл бы, разумеется, в своей законченности и в значимости для науки, если бы автор его имел правильное и ясное представление о внутренней природе молекулярных сил и теплоты. Но такими представлениями он не обладал. Воззрения Гесса на природу теплоты были туманными, противоречивыми, а длительное время и совсем неверными.

В ряде работ, посвященных исследованию соотношений между теплотами реакций, Гесс попытался распространить на область термохимии идею кратности отношений, основанную на формальной аналогии с законами стехиометрии, т. е. на предпосылке ложной и отнюдь не вытекающей из правильного понимания природы теплоты. Это были серьезные заблуждения крупного ученого, а отчасти и внутренние противоречия в его взглядах.

Его исследования по этому вопросу, первое из которых было опубликовано в 1839 г. в Бюллетене Академии наук («Заметка о вы-

делении тепла в кратных отношениях» [24]), проводившиеся на протяжении десяти лет, представляли собою смесь надежд и разочарований. Гесс был, однако, уверен в своей правоте. Идее кратности отношений он придавал большое значение, настолько большое, что, несмотря на постигшие его неудачи, даже за год до смерти в своем учебнике писал: «Когда тела соединяются в кратных отношениях, количества выделившегося теплорода (тепла. — *А. К.*) находятся между собою в простом и кратном отношении». Это было, однако, ошибочное положение, не подтвердившееся в дальнейшем, но во времена Гесса оно казалось хорошо отвечающим всей совокупности химических знаний. Чтобы это понять, необходимо вспомнить характерные черты успехов науки первой четверти прошлого века. То были годы решающих побед атомизма: триумф закона Пруста (1807 г.) о постоянстве состава; объяснение объемных отношений реагирующих газов с помощью молекулярной гипотезы Авогадро (1811 г.); кратность пропорций реагирующих веществ, открытие которой поддержало атомистическую теорию Дальтона (1803—1808 гг.); наконец, открытие постоянства атомных теплоемкостей Дюлонгом и Пти (1819 г.) и аддитивности молекулярных теплоемкостей Нейманом и Коппом (1830 г.). Все это навсегда утвердило в химии атомно-молекулярные представления. Поэтому естественны и логичны поиски связей теплоты с атомным строением материи. Отсюда и понятны для тридцатых годов прошлого века попытки понять теплоту как вид материи, связанный с атомами и, следовательно, точно так же как и они, подчиненной закону кратности отношений.

Вот почему Гесс так упорно стремился найти в своих опытах подтверждение атомной природы теплоты. Он даже приглашал секретаря Академии Фусса лично присутствовать при некоторых из его опытов, дабы официально удостоверить правильность результатов. Но в большинстве случаев результаты свидетельствовали не в пользу предвзятой идеи Гесса.

Ошибочные представления Гесса обусловливались той двойственностью в теоретическом обосновании наблюдаемых им фактов, в которую он неминуемо должен был впасть, принимая кратность

тепловых эффектов и соответственно считая, что теплота есть неуничтожаемое вещество — теплород. Такая гипотеза исключала возможность взаимных переходов теплоты и работы. А между тем в других своих, причем как раз наиболее важных работах, Гесс неизбежным образом должен был принимать эквивалентность химического сродства тепловым эффектам реакции или же, иными словами, допускать возможность их взаимопревращения, молчаливо подразумевающую представление о невещественной природе теплоты. Но это не помешало ему придти к верным конечным выводам, так как его открытие и выводы из его работ могли быть сделаны совершенно независимо от каких бы то ни было модельных представлений. Точно также и Сади Карно [25], правильно сформулировавший второе начало термодинамики, а в своих неопубликованных записках вплотную подошедший к открытию первого начала, пользовался тем же самым представлением о теплороде. Только специфика классической термодинамики, как науки, чуждой проникновению во внутренний механизм изменений энергии и теплоты, позволила, несмотря на гипотезу о теплороде и Карно, и Гессу дать верные результативные выводы и обобщения.

Следующим по важности открытием Гесса явилось установление закона термонейтральности, давно уже вошедшего в учебники по термохимии и электрохимии. 16 октября 1840 г. Гесс [26] доложил в Академии наук и через год опубликовал закон, согласно которому, «если взять два раствора нейтральных солей, имеющих одинаковую температуру и образующих при обменном разложении две новых соли, то температура их (после смешения. — *А. К.*) или совсем не изменяется или изменяется весьма незначительно».

Это доказывается на таких системах, как например (в современных обозначениях):

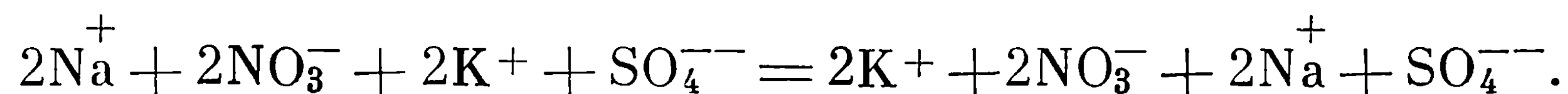


$$2NaNO_3 + K_2SO_4 = 2KNO_3 + Na_2SO_4.$$

Казалось бы, что система претерпела химическое изменение, представленное данным уравнением, а значит должен наблюдаться какой-либо тепловой эффект. Но в действительности это не так:

тепловой эффект оказывается или равным нулю или ничтожно малым, практически нулевым.

Обобщение Гесса явилось впоследствии одним из опорных пунктов в создании теории электролитической диссоциации, так как термонейтральность может быть объяснена только с помощью представления о полной диссоциации разбавленных электролитов на ионы:



$$2\overset{+}{Na} + 2NO_3^- + 2K^+ + SO_4^{--} = 2K^+ + 2NO_3^- + 2\overset{+}{Na} + SO_4^{--}.$$

Из этого уравнения видно, что смешение растворов азотнокислого натрия и сернокислого калия не приводит ни к каким изменениям химического состава и отсутствие реакции, естественно, и обусловливает, таким образом, отсутствие теплового эффекта, что и констатируется законом термонейтральности. Вот почему этот закон впоследствии послужил серьезным доводом в пользу теории электролитической диссоциации Сванте Аррениуса и теории сильных электролитов.

Третьим существенным вкладом в термохимию явилось открытие Гессом нового теоретического принципа, впервые позволившего измерять химическое сродство с помощью методов термохимии. Следует указать, что здесь, как и в предыдущих двух трудах Гесса, описанных нами выше, речь идет не об открытии преходящего значения, а об идее, сохранившей значение и доныне. Химические силы, непосредственное измерение которых неосуществимо, производят работу, которая доступна измерению калориметрическим путем благодаря превращению этой работы в теплоту химического процесса; поэтому тепловой эффект реакции, при определенных условиях, может явиться количественной мерой химического сродства. Границы и условия применимости этого положения впоследствии были установлены сначала Д. И. Менделеевым [27], затем А. Л. Потылицыным [28], и в особенности четко выявлены после теоретических и экспериментальных исследований Вальтера Нернста, Гильберта Льюиса и многих других ученых. При исследованиях, посвященных энтропиям и изменениям свободных энергий веществ при реакции, это положе-

ние и поныне используется многими химиками, поскольку применительно к конденсированным системам, ввиду малости энтропийных поправок, на которые отличаются друг от друга теплота реакции и максимальная работа изотермически проводимой реакции (Вант-Гофф), оно практически верно, или, вернее говоря, часто оправдывается (Бекетов).

Это хорошо видно из термодинамического уравнения:

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S,$$

где ΔF — убыль свободной энергии, являющаяся точной мерой химического сродства; $\Delta H = - Q_{\text{p}}$ — изменение энтальпии, или же тепловой эффект реакции при постоянном давлении с обратным знаком и ΔS — изменение энтропии реагентов в химическом процессе.

Для реакций в конденсированных фазах, а также при низких температурах, вообще всегда, когда

$$\Delta S \approx 0,$$

$$Q_{\text{p}} = - \Delta H = - \Delta F.$$

Разумеется, в первой половине прошлого века все это не было известно. Мало того, само химическое сродство было окружено некоторым ореолом таинственности, как нечто неизвестное и неизмеримое. Но к оценке сродства с помощью физических методов Гесс подошел, однако, не как эмпирик, не путем каких-либо чисто формальных сопоставлений. Его огромной заслугой в теоретической химии, включающей в свой состав учение о сродстве, явилось то, что исходя из своих исследований, он впервые открыл эпоху строго количественного подхода к данной проблеме, опирающегося на общее учение об энергии.

Естественно, что Гесс, сущность основного закона которого и заключалась, как мы уже отмечали выше, в представлении о превращении работы сил в теплоту, обратился к решению задачи измерения сродства термохимическим путем, экспериментально исследуя

большое число химических реакций. Еще в 1839 г. он приходит к выводу, что «чем прочнее соединяются вещества между собою, тем больше должно выделяться тепла» [29]. Наконец, после трех лет экспериментальной работы, ее результаты резюмируются в следующем положении, опубликованном им одновременно в «Bulletin de l'Acad. de S.-Pbg.» и «Poggendorff's Annalen»: «Количество выделяющейся теплоты может служить мерой химического сродства» [30]. Это есть первая точная формулировка принципа максимальной работы.

Трудно переоценить важность этого теоретического положения, впервые четко сформулированного Гессом. Дело не только в том, что тем самым в химии Гессом была дана точная и подлежащая измерению, выражаемая в определенных единицах энергии (калориях), мера химического сродства, позволяющая предвидеть, хотя и с известными ограничениями, направление и осуществимость химических реакций.

Приведенное выше обобщение Гесса отнюдь не является чем-то случайным, не представляет собою какое-то попутно или же отрывочно высказанное суждение. Напротив, оно выражает собой твердое убеждение Гесса, так как является сжатым выражением взглядов ученого на природу химического сродства, проводимых им не только в различных статьях, предназначенных для немногочисленных специалистов, но и в учебнике, написанном для широких студенческих кругов, в котором он еще в 1840 г. писал: «Чем сильнее взаимное сродство, тем более и тепла отделяется». И далее: «Изменения количеств отделяющегося при соединениях теплотвора дают меру химического сродства» [31]. Гесс не раз возвращается к той же идее, которую, следовательно, справедливо было бы называть не «принципом Бертло» (высказавшего буквально то же самое положение, хотя и подкрепленное им большим числом примеров, но почти через сорок лет), а «принципом Гесса и Бертло».

Но как же могло создаться такое странное положение?

Сразу отпадает предположение о недоступности или же неизвестности работ Гесса Марселлену Бертло. Работы Гесса печатались

в самых распространенных и авторитетных журналах того времени, и в исследованиях Бертло имеются сноски почти на все его основные термохимические труды. Приходится предположить, что Бертло слишком поверхностно ознакомился с упомянутыми статьями, обращая внимание только на экспериментальную часть этих работ.

Бертло действительно очень много сделал для развития науки. Будучи необычайно плодовитым ученым, автором свыше чем полутора тысяч работ и 36 томов книг, он дал термохимии материалы, приводимые во всех современных фундаментальных сводках термических констант: 152 работы, выполненные им самим и 63 — совместно с 16 учениками и собранные в его двухтомной «Химической механике» [32].

Как видно из объемистых двух томов, в которых собраны его калориметрические исследования, все его собственно термохимические идеи заключены в трех основных принципах, причем еще И. А. Каблуков [33] убедительно показал, что «первые два положения были высказаны другими... особенно Гессом». Что же касается последнего, самого важного из них, гласящего, что выделенное тепло — есть мера химического сродства, то и оно, как мы это показали выше, также целиком и полностью было установлено Гессом задолго до публикации Бертло. Таким образом, все три основных принципа теории термохимии принадлежат в действительности Гессу.

В этом смысле исторический спор между двумя несомненно крупнейшими термохимиками-экспериментаторами Бертло и Ю. Томсеном (Копенгаген) по поводу приоритета в высказывании теоретической платформы их многочисленных и действительно составивших эпоху в нашей науке исследований, а именно, о измеряемости сродства тепловыми эффектами химических реакций, по существу беспредметен, ибо пальма первенства в создании фундаментальных обобщений термохимии, в том числе и положения о теплоте реакций как мере химического сродства, принадлежит Г. И. Гессу.

Изложенные здесь обобщения Гесса не являлись плодом каких-либо спекуляций. То были выводы, опирающиеся на тщательно поставленные опыты.

Термохимические исследования Гесса оказали существенное влияние на иностранных и русских термохимиков, они оказали неоценимую пользу дальнейшему развитию термохимии как самостоятельной науки.

Все это показывает, что Г. И. Гесс является одним из основоположников термохимии как самостоятельной научной дисциплины.

Более чем за сто лет, прошедших со дня его смерти, новая отрасль знания добилась замечательных успехов. Были разработаны разнообразные методы исследования и подвергнуты изучению многочисленные соединения. Имена Бертло (Франция), Юлиуса Томсена (Дания), Штомана и Вальтера Рота (Германия), Свентославского (Польша) уже вошли в золотой фонд истории науки. Исключительной точности эксперимента достигли Ланге (Германия) в его калориметрии теплот разведения, доведший измерения температуры до десятимиллионной доли градуса; Фредерик Россини, Джордж Кистяковский и Джиаке (США), развившие методы измерения теплоемкостей растворов и кристаллов и теплот сгорания органических соединений с точностью до сотой процента измеряемой величины; Вульфенден (Англия) — в области теплот растворения и многие другие.

В кругу химических наук в нашем Отечестве термохимия явилась одной из наиболее развитых дисциплин. Можно гордиться тем, что работы, начатые знаменитым Гессом, получили дальнейшее распространение в той стране, которой он на протяжении своей недолгой жизни отдал все силы. Термохимические школы Н. Н. Бекетова по неорганическим соединениям, В. Ф. Лугинина по органическим, М. С. Вревского по растворам приобрели всемирную известность.

Правильные ограничения принципа максимальной работы были даны Д. И. Менделеевым и особенно А. Л. Потылицыным. Существенный вклад был сделан и другими выдающимися учеными, среди которых мы назовем П. В. Зубова, А. Н. Щукарева, Д. П. Коновалова и И. А. Каблукова.

Тщательное совершенствование методики, творчески обобщающая мысль, накопление, систематизация и применение на практике в различных разделах физической химии новых данных по тепловым эффектам, использование термохимии для решения ряда важных практических проблем — характерны для современного периода развития термохимии, науки, в основании и развитии которой принял большое участие Г. И. Гесс. Задачей настоящего краткого очерка было показать, сколь многим в этом отношении мы обязаны академику Г. И. Гессу, все термохимические работы которого собраны в этой книге.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский. Очерки по истории неорганической и физической химии в России. АН СССР, 1949.
2. G. Parks. Journ. of Chem. Educ., vol. 26, № 5 (262), 1949.
3. F. Rossini. Chemical Thermodynamics, N.-Y., 1950.
4. L. Steiner. Introduction to chemical thermodynamics, N.-Y., 1941.
5. П. С. Эпштейн. Курс термодинамики, русск. перевод америк. издания, 1948.
6. Б. Н. Меншуткин. М. В. Ломоносов. Под ред. С. Вавилова и Л. Модзелевского, АН СССР, 1947.
7. А. Ф. Капустинский. М. В. Ломоносов — основатель физической химии. Изд-во «Правда», М., 1949.
8. П. Фусс. Журнал Министерства Народного Просвещения, ч. I, XX. Отдел III, стр. 1, 1851.
9. Н. Милованов. Горный журнал. Ч. I. Кн. II, стр. 228, 1851.
10. М. А. Блох. Природа, № 3, стр. 103, 1941.
11. Б. Н. Меншуткин. Химия и пути ее развития. АН СССР, 1937.
12. А. Ф. Капустинский и Ю. И. Соловьев. Труды Института истории естествознания и техники. Т. VI, стр. 214, 1955.
13. Г. И. Гесс. Основания чистой химии. 1-е изд., СПб., 1831; 7-е изд., СПб., 1849.
14. Б. Н. Меншуткин. Н. Н. Зинин. Изд-во Гржебина, 1922.
15. Н. А. Фигуровский и Ю. И. Соловьев. А. П. Бородин. АН СССР, 1950.
16. Г. И. Гесс. Настоящий сборник, стр. 109.
17. Г. И. Гесс. Настоящий сборник, стр. 20.

18. К. Путилов. Лекции по термодинамике, вып. I. ВХО им. Менделеева. М., 1939.
19. Г. Гельмгольц. О сохранении силы. ГИЗ, 1922.
20. Макс Планк. Термодинамика, стр. 46, ГИЗ, 1925.
21. Р. Майер. Закон сохранения и превращения энергии (четыре исследования 1841—1851), ГТТИ. 1933.
22. Ostwald's Klassiker der Exakten Wissenschaften, № 9. H. Hess «Thermochemische Untersuchungen», Leipzig, 1891.
23. В. Оствальд. Эволюция основных проблем химии, стр. 163. М. 1909
24. Г. И. Гесс. Настоящий сборник, стр. 11.
25. Сади Карно. Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу. 1824 г. Русский перевод ГИЗ. 1923.
26. Г. И. Гесс. Настоящий сборник, стр. 46.
27. Д. И. Менделеев. Избранные сочинения. Т. 4, стр. 230. ОНТИ, 1934.
28. А Л. Потылицын. О способах измерения химического сродства. СПб., 1880. О значении теплоты образования солей при реакции двойных разложений. Варшава, 1886.
29. Г. И. Гесс. Настоящий сборник, стр. 12.
30. Г. И. Гесс. Настоящий сборник, стр. 80 сл.
31. Г. И. Гесс. Основания чистой химии. Изд. 5-е, стр. 19 и 93. СПб., 1840
32. M. Berthelot. Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie. Paris. 1879.
33. И. А. Каблуков. Сборник: М. Бертло. 1827—1927. Л., 1927.



БИБЛИОГРАФИЯ ТРУДОВ Г. И. ГЕССА

1827

Geognostische Beobachtungen auf einer Reise von Irkutzk über Nertschinsk nach Kiachta. Leonhard, Zeitschrift, 1827 (Hft. 1), S. 321—348.

Zerlegung des Wassers aus dem Flusse Sagis. Poggend. Annal., IX, 1827, S. 491—496.

1828

Versuch uber einige stickstoffoxydsaure Salze. Poggend. Annal., XII, 1828, S. 257—262; Quart. Journ. Sci., II, 1828, pp. 434.

1829

Chemische Analyse des Dioptases. Poggen. Annal., XVI, 1829, S. 360—363.

1830

Bemerkungen über pyrophosphorsäure Salze. Poggend. Annal., XVIII, 1830, S. 71—74.

Notiz über den Diaspor. Poggend. Annal., XVIII, 1830, S. 255—256.

Notiz über eine Sublimat von Kieselerde. Poggend. Annal., XX, 1830, S. 539—541.

Analyse de la Worthite, nouvelle espèce minérale. St.-Pétersb. Acad. Sci. Recueil, 1830, pp. 57—64; Moscou, Soc. Nat. Bull., IV, 1832, pp. 301—307. Опубликована также на немецком языке в Poggend. Annal., XXI, 1831, S. 73—75.

1831

Aperçu géognostique sur les contrées au-dela du lac Baikal. Férussac, Bull. Sci. Nat., XXIV, 1831, pp., 137—139

Analyse de l'eau de la Néva. Mem. de l'Acad. des Sci., VI série, Sci. math., phys. et nat., 1831, t. I, pp. 195—199.

Expériences sur les eaux-mères des salines de Staraia-Roussa pour savoir si elles contiennent du brome. Mem. de l'Acad. des Sci., VI série, Sci. math., phys. et nat., 1831, t. I, Bulletin scientifique, p. IV.

Mémoire sur les sels communs du Gouvernement d'Yrkoutsk. Mém. de l'Acad. des Sci., VI série, Sci. math., phys. et. nat., 1831, t. I, pp. 11—24.

Sur la décomposition de l'alcool par la potasse. Mém. de l'Acad. des Sci., VI série, Sci. math., phys. et nat., 1831, t. I, pp. 469—473.

Sur la propriété que possède la platine très divisé d'operer la combination de l'oxigène avec l'hydrogène, et sur la densité du platine. [Avec 1 pl.]. Mém. de l'Acad. des Sci., VI série, Sci. math., phys. et nat., 1831, t. II, pp. 587—600

Основания чистой химии. Ч. I. 1831, СПб., [2] V, XX, [1] 431 стр., 4 л. табл

1832

Ouvarovite, nouvelle substance minérale. Moscou. Soc. Nat. Bull., IV, 1832, pp. 311—312; Poggend. Annal., XXIV, 1832, S. 388—390.

Über die Zersetzung welche das zweite Schwefelsäurehydrat ($\dot{H}\ddot{S}$) durch die Warme erleidet. Poggend Annal., XXIV, 1832, S. 652—654. Опубликована также на французском языке в Mém. de l'Acad. des Sci., VI série, Sci. math., phys. et nat., 1833, t. II, Bulletin scientifique, N 3, pp. 1—11.

Основания чистой химии. Ч. II, 1832, СПб., [2], 399 стр., 2 л. табл.

1833

Выдержка из разбора сочинения проф. Д. Соколова «Руководство к минералогии». СПб., 1832.— Отчет С.-Петербургской Академии наук о втором присуждении премий, утвержденных... П. Н. Демидовым за 1832 г. СПб., 1833, стр. 17—19 (Совместно с А. Я. Купфером).

L'hydroboracite, nouvelle espèce minérale. Mém. de l'Acad. des Sci., VI série, Sci. math., phys. et nat., 1833, t. II, pp. 673—676; Poggend. Annal., XXXI, 1834, pp. 49—52.

Sur l'existence d'un oxide cobaltoso-cobaltique. Mém. de l'Acad. des Sci., VI série, Sci. math., phys. et nat., 1833, t. II, pp. 393—400. Опубликована также на немецком языке в Poggend. Annal., XXVI, 1832, S. 542—547.

Über die Behandlung des Tellur-silbers von Kolywan. Poggend. Annal., XXVIII, 1833, S. 407—410.

Основания чистой химии. Ч. II, 1833, СПб., [2], XII, 622 стр.

1834

Основания чистой химии, сокращенные в пользу учебных заведений Г. Гессом. СПб., 1834, [4],III, VI, [1], 575 стр., 6 л. табл.

1835

Основания чистой химии, сокращенные в пользу учебных заведений Г. Гессом. Изд. 2-е. СПб., 1835, [4], IV, IX, [2], 446 стр., 70 рис.
Краткое описание способов освещения газом. СПб., 1835.

1836

Composition du gaz des feux (sacrés) de Bacou. Bull. Sci., publ. par l'Acad. des Sci., 1836, t. I, N 21, Notes, pp. 166—167.
Mémoire sur quelques produits pyrogénés. St. Pétersb. Acad. Sci. Bull., I, 1836, I, 1836, p. 4. Опубликована также в Annal. de Chimie, LXI, 1836, pp. 331—336; Bibl. Univ. III, 1836, pp. 177—183; Journ. de Pharm., XXIV, 1838, pp. 15—21; Liebig's Annal., XX, 1836, S. 9—27; Poggend. Annal., XXXVIII, 1836, S. 378—396;
Note sur quelques produits pyrogénés. Bull. Sci., publ. par l'Acad. des Sci., 1836 (1837), t. I, N 2, Notes, pp. 14—15.
Note sur l'emploi de l'air chaud pour les haut-fourneaux. Bull. Sci., publ. par l'Acad. des Sci., 1836, t. I, pp. 35—37.

1837

Note sur le sucre de lait. Bull. Sci., publ. par l'Acad. des Sci., 1837, t. II, N 8, Notes, col. 126—128. Опубликована также в Poggend. Annal., XLI, 1837, S. 194—197; Journ. de Pharm., XXIII, 1837, pp. 498—500; Liebig's Annal., XXII, 1837, S. 158—162.
Über die Bereitung des Eupions. Poggend. Annal., XL, 1837, SS. 94—105; Liebig's Annal., XXIII, 1837, S. 241—254.
Beschreibung zweier neuen Lampen. [Zur organischen Analyse und zum Glasblasen]. Poggend. Annal., XLI, 1837, S. 198—202.
Основания чистой химии, изданные Г. Гессом. Изд. 3-е. СПб., 1837, [4], III, [1], IX, [2], 457 стр. с 67 рис.

1838

Appareil pour l'analyse des substances organiques. [Avec 1 pl.] Bull. Sci., publ. par l'Acad. des Sci., 1838, t. IV, N 24, Notes, col. 372—374. Опубликована

также на английском языке в Brit. Assoc. Rep., 1839 (pt. 2), p. 57 и на немецком в Erdm. Journ. Prak. Chem., XVII, 1839, S. 98—101; Poggend. Annal., XLVI, 1839, S. 179—182.

Mémoire sur quelques produits pyrogénés. [1]. Du naphte. [2]. Sur l'existence de deux séries d'hydrogène bicarboné. [3]. Preparation de l'eupion. Mém. de l'Acad. des Sci., VI série, Sci. math. et phys., 1838, t. I, pp. 297—312, 387—400, 527—535.

Note sur la détermination de l'hydrogène dans l'analyse des substances organiques. Bull. Sci., publ. par l'Acad. des Sci., 1838, t. III, N 24, Notes, col. 369—372. Опубликована также на немецком языке в Erdm. Journ. Prak. Chem., XIII, 1838, SS. 506—509; Liebig's Annal., XXVI, 1838, S. 189—194 и Poggend. Annal., XLIII, 1838, S. 581—582.

Note sur la nature de la flamme. Bull. Sci., publ. par l'Acad. des Sci., 1838, t. III, N 24, Notes, col. 373—374. Опубликована также на немецком языке в Erdm. Journ. Prak. Chem., XIII, 1838, S. 516—517 и в Poggend. Annal., XLIV, 1838, S. 536—537.

Recherches sur la composition de quelques résines. Bull. Sci., publ. par l'Acad. des Sci., 1838, t. IV, N 21, Notes, col. 322—328. Опубликована также на немецком языке в Erdm. Journ. Prak. Chem., XIV, 1839, S. 161—168; Liebig's Annal., XXIX, 1839, S. 135—141 и в Poggend. Annal., XLVI, S. 319—326.

Lettre a M. Arago concernant les résultats de nombreuses expériences de M. Dulong sur la chaleur. Paris, Comptes Rendus, VII, 1838, p. 871.

Note sur la composition de la Vesuvienne, Bull. Sci., publ. par l'Acad. des Sci., 1838, col. 372—373. Опубликована также на немецком языке в Erdm. Journ. Prak. Chem., XIV, 1838, pp. 51—52; Poggend. Annal., XLV, 1838, pp. 341—342.

Sur la composition de la cire d'abeilles. Bull. Sc., publ. par l'Acad. des Sci., 1838, t. III, N 24, Notes, col. 373—374.

Über die Zusammensetzung der Zuckersäuer. Bull. Sci., publ. par l'Acad. des Sci., 1837 (1838), t. III, N 4, Extraits des mémoires, col. 49—52. Опубликована также на немецком языке в Erdm. Journ. Prak. Chem., XV, 1838, SS. 463—465; XVII, 1839, SS. 379—388; Liebig's Annal., XXVI, 1838, SS. 1—9; XXX, 1839, SS. 302—313; Poggend. Annal., XLII, 1837, SS. 347—349; XLVI, 1839, pp. 411—422.

1839

Über J. Liebig's Berichtigung zu meinem Aufsatze über die Constitution der Zuckersäure. Poggend. Annal., XLVII, 1839, S. 627—628. Опубликована также в Liebig's Annal., XXXIII, 1840, S. 116—117.

Zur Analyse organischen Stoffe. Poggend. Annal., XLVII, 1839, S. 212—213.

Опубликована также в Erdm. Journ. Prak. Chem., XV, 1839, S. 399—401.

Recherches sur la constitution de l'acide saccharique. Bull. Sci., publ. par l'Acad. des Sci., 1839, t. V, N 18, 19, Mémoires, col. 294—302.

Note sur la préparation et l'emploi du gaz oxygène et hydrogène. Bull. Sci., publ. par l'Acad. des Sci., 1839, t. V, N 13, Notes, col. 193—194 (совместно с Якоби).

Note sur le dégagement du calorique en proportions multiples. Bull. Sci., publ. par l'Acad. des Sci., 1839, t. V, N 18, 19, Notes, col. 302—303. Опубликована также на немецком языке в Erdm. Journ. Prak. Chem., XVII, 1839, S. 490—491; Liebig's Annal., XXXI, 1839, pp. 79—80 и Poggend. Annal., XLVII, 1839, SS. 216—217.

1840

Основания чистой химии, изданные Г. Гессом. Изд. 5-е. СПб., 1840 [2], III, [1], XVI, 84 стр., 6 л. табл.

Notice sur la composition de la résine d'Elemi. Bull. Sci., publ. par l'Acad. des Sci., 1840, t. VI, N 9, 10, Notes, col. 197—198.

Über die chemische Wärme-Entwickelung, aus einem Schreiben an Marchand. Erdm. Journ. Prak. Chem., XX, 1840, S. 123—128.

Recherches sur la quantités de chaleur dégagées dans la combinaison chimiques, lettre a M. Arago. Paris, Comptes Rendus, X, 1840, pp. 759—753. Опубликовано также на немецком языке в Poggend. Annal., 1841, LII, S. 114—118.

Lettre à M. Arago. [Sur la thermoneutralité]. Paris, Comptes Rendus, XI, 1840, pp. 978—983. Опубликовано также на немецком языке в Erdm. Journ. Prak. Chem., XXII, 1841, S. 185—190.

Recherches thermochimiques. Bull. Sci., publ. par l'Acad. des Sci., 1840, t. VII, № 18, Mémoires, col. 257—272. Опубликовано также на немецком языке в Poggend. Annal., L, 1840, S. 384—404.

1841

Recherches thermochimiques, lettre à M. Arago. Paris, Comptes Rendus, XIII, 1841, pp. 541—548.

Recherches thermochimiques. Bull. Sci., publ. par l'Acad. des Sci., 1840 (1841), t. VIII, N 6, Mémoires, col. 81—96. Опубликованы также на немецком языке в Poggend. Annal., LII, 1841, S. 97—113.

Sur les travaux de Jérémie-Benjamin Richter. — Recueil des actes de la séance publique de l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg, tenu le 29 decembre 1840. St-Pbg., 1841, pp. 51—73.

1842

Recherches thermochimiques. Bull. Sci., publ. par l'Acad. des Sci., 1841 (1842), t. IX, N 2—3. Mémoires, col. 13—33. Опубликованы также на немецком языке в Poggend. Annal., LII, 1841, S. 449—513, 535—548 и Erdm. Journ. Prak. Chem., XXVII, 1842, S. 99—119.

Recherches thermochimiques. Bull. Sci., publ. par l'Acad. des Sci., 1842, t. X, N 11—12. Mémoires, col. 161—181. Опубликованы также на немецком языке в Poggend. Annal., LVI, 1842, S. 463—479, 593—604.

1843

Recherches thermochimiques. Réponse aux observations de M. Graham sur la constitution des sulfates. Bull. phys. et math. de l'Acad. de St.-Pbg., 1843, t. I, N 10, 11, 12. Mémoires, col. 148—159. Опубликованы также на немецком языке в Poggend. Annal., LVII, 1842, S. 569—584.

Правила употребления спиртометров по системе Траллеса. СПб., 1843.

1845

Extrait d'une lettre à M. Arago, sur la nouvelle méthode générale pour la détermination des quantités de chaleur dégagées dans la combination chimiques. Paris, Comptes Rendus, XX, 1845, pp. 190—193.

Méthode pour la détermination des quantités de chaleur dégagées, par voie humide. Bull. phys.-math. de l'Acad de St.-Pbg., 1845, t. IV, N 3. Memoires, col. 34—38. Опубликована также в Poggend. Annal., LXVI, 1845, S. 58—62.

Rapport sur une découverte récente de M. Nervander concernant la Météorologie. Bull. Sci., publ. par l'Acad. des Sci., 1845, t. III, col. 30—32 (совместно со Струве и Ленцем).

Основания чистой химии, изданные Г. Гессом. Изд. 6-е. СПб., 1845. 2, [II], 616, [VI], II стр., 6 л. табл.

1846

Разбор сочинения г. профессора Клауса под заглавием: Химическое исследование остатков платиновой руды и металла рутения. — Пятнадцатое присуждение учрежденных П. Н. Демидовым наград 17 апреля 1846 г. СПб., 1846, стр. 85—92 [на немецком языке]. (совместно с Фрицше).

1847

Учет спиртов, изданный по поручению Министерства финансов Г. Гессом. СПб., 1847, VII, [1], 47 стр., 1 л. табл.

1848

Note sur le traitement du mineral de platine. Bull. phys.-math. de l'Acad. des Sci., 1847, (1848), t. VI, N 4, 5. Notes, col. 80.

1849

Основания чистой химии. Изд. 7-е. СПб. 1849. [4], VII, 765 стр., [2], 6 л. табл.

1851

Note sur la chaleur de fusion de la glace, et sur sa capacité pour la chaleur. Bull. phys.-math. de l'Acad. de St.-Pbg., 1851, t. IX, pp. 81—85.



ПРИМЕЧАНИЯ

[1] (к стр. 7). Настоящая работа была опубликована в Bull. Sci ; publ. par l'Acad. des Sci. 1836, t. I. pp. 35—37 (см. Библиографию трудов Гесса, 1836).

[2] (к стр. 7). Гесс, так же как и его современники, под понятием «атом» понимал частицу как простого, так и сложного вещества. Поэтому когда он пишет — атом воды, атом серной кислоты и т. д., это означает — молекула воды, молекула серной кислоты и т. п.

В своих работах Гесс пользовался химической символикой, введенной Берцелиусом. Для того, чтобы указать, что в формуле имеется два атома какого-нибудь элемента, Берцелиус предложил прочеркивать символ этого атома. Например, H обозначало символ атома водорода, Ħ удвоенный атом, а $Ħ^2$ учетверенный и т. д. Символ кислорода, входящего в состав какого-нибудь соединения, обозначался при помощи точки над символом элемента, вступавшего в соединение с кислородом. Поэтому, например, окись кальция обозначалась формулой $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}$, вода $\dot{Ħ}$, окись калия $\dot{\mathrm{K}}$, азотная кислота $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$, серная кислота $\ddot{\mathrm{S}}$, гидрат окиси кальция $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}\dot{Ħ}$, гидрат окиси калия $\mathrm{K}\dot{Ħ}$. Сера в соединениях обозначалась при помощи штриха над символом элемента $\acute{\mathrm{H}}\mathrm{g}$, $\acute{\mathrm{K}}$, $\acute{\mathrm{H}}$, селен при помощи знака «—» над символом элемента $\bar{\mathrm{H}}\mathrm{g}$, $\bar{\mathrm{K}}$, Ħ, теллур при помощи «+» $\overset{+}{\mathrm{H}}\mathrm{g}$, $\overset{+}{\mathrm{K}}$, $\overset{+}{\mathrm{H}}$. Этой символики Гесс придерживался также и в своем учебнике «Основания чистой химии» вплоть до 6-го издания включительно (1845 г.). В 7-м издании (1849 г.) формулы химических соединений Гесс стал обозначать уже без значков над символами: HO — вода, SO_2— сернистая кислота, SO_3— серная кислота, NO_5+H_2O — азотная кислота и т. д.

Ниже приводим таблицу атомных весов элементов, известных к 1835 г., которыми пользовался Гесс и в своих термохимических исследованиях. Данные заимствованы из курса Гесса «Краткая химия» издания 1835 г. С 1-го до 3-го издания «Оснований» включительно он пользовался величинами атомных весов, принятых Берцелиусом (см. Berzelius. Lehrbuch der Chemie. Aus schwedischen Handschriftdes Verfassers übersetzt von Wöhler, B. 5., 1835, S. 484).

Вес атомов простых тел

№	Простые тела	Знаки простых тел	Вес атомов: водород = 1
I.	Кислород	O	16,026
II.	Водород	H	1
III.	Азот	N	14,1905
IV.	Углерод	C	12,2538
V.	Фосфор	P	31,446
VI.	Сера	S	32,239
VII.	Селен	Se	79,262
VIII.	Хлор	Cl	35,471
IX.	Бром	Br	78,392
X.	Иод	J	125,470
XI.	Фтор	F	18,574
XII.	Бор	B	21,793
XIII.	Кремний	Si	44,469
XIV.	Калий	K	78,515
XV.	Натрий	Na	46,620
XVI.	Литий	Li	13,034
XVII.	Барий	Ba	137,325
XVIII.	Стронций	Sr	87,709
XIX.	Кальций	Ca	41,030
XX.	Магний	Mg	25,378
XXI.	Глиний	Al	27,431
XXII.	Глиций	Gl	53,123
XXIII.	Иттрий	Y	64,399
XXIV.	Цирконий	Zr	67,348
XXV.	Торий	Th	119,380
XXVI.	Церий	Ce	92,105
XXVII.	Марганец	Mn	55,434
XXVIII.	Никель	Ni	39,244
XXIX.	Кобальт	Co	39,135
XXX.	Железо	Fe	54,363
XXXI.	Цинк	Zn	64,622
XXXII.	Кадмий	Cd	111,665
XXXIII.	Свинец	Pb	207,458
XXXIV.	Олово	Sn	117,839
XXXV.	Висмут	Bi	142,139
XXXVI.	Уран	U	434,527
XXXVII.	Медь	Cu	63,415
XXXVIII.	Ртуть	Hg	202,863
XXXIX.	Серебро	Ag	216,611
XL.	Осмий	Os	199,399
XLI.	Иридий	Ir	197,654
XLII.	Палладий	Pd	106,709
XLIII.	Родий	Rh	104,394
XLIV.	Платина	Pt	197,644
XLV.	Золото	Au	194,399
XLVI.	Титан	Ti	48,669
XLVII.	Тантал	Ta	184,912
XLVIII.	Теллур	Te	128,549
XLIX.	Сурьма	Sb	129,243
L.	Вольфрам	W	189,621
LI.	Молибден	Mo	95,921
LII.	Ванадий	V	137,153
LIII.	Хром	Cr	56,383
LIV.	Мышьяк	As	75,330

Атомный вес сложных веществ, согласно взглядам химиков первой половины XIX в., которых придерживался и Гесс в своих статьях, равнялся сумме атомных весов простых тел (элементов). Например, атомный вес окиси калия ($\dot{K}$) считался равным 94,541, гидрата окиси кальция ($\dot{C}a\dot{H}$) — 75,082 и т. д.

Начиная с 5-го издания, Гесс уже пользуется не атомными весами, а весами паев, считая вес пая кислорода равным 100, водорода равным 6,24, серы

201,17, железа 399,21 и т. д. В 6-м и 7-м издании вес пая водорода он принимал равным 12,5.

Интересно отметить, что формулы окислов металлов принимались, как правило, состоящими из атомов металла и одного атома кислорода. Поэтому атомные веса одновалентных металлов, как видно из приведенной выше таблицы атомных весов, вдвое больше, чем принятые в настоящее время. Просмотр различных руководств по химии, вышедших в конце XVIII века и почти до конца первой половины XIX века, показал, что закон сохранения массы вещества, хотя и был известен, но о нем упоминалось только вскользь. При этом до Гесса ни в одном учебнике не применялись химические уравнения. Гесс, особенно в последних изданиях своего учебника «Основания чистой химии», широко пользовался химическими уравнениями, не придавая им, однако, того количественного значения, которое придается им ныне.

[3] (к стр. 8). Цезарь Депре (1792—1863), профессор физики в Сорбонне, известный своими многочисленными работами в различных областях физики.

[4] (к стр. 8). Дюлонг, Пьер Луи (1785—1838) — французский химик, член Парижской Академии наук с 1823 г. Впервые получил хлористый азот NCl_3 и фосфорноватистую кислоту H_3PO_2. Одновременно с Дэви предложил водородную теорию кислот. Совместно с Пти установил общеизвестный закон Дюлонга—Пти, вывел формулу для скорости охлаждения, изобрел катетометр.

[5] (к стр. 8). Пти, Алексис Терез (1791—1820) — французский физик, профессор Политехнической школы в Париже (с 1811 г.). Основные работы проделаны совместно с Дюлонгом.

[6] (к стр. 11). Под заглавием «Note sur le dégagement du calorique en proportions multiples» эта работа была напечатана в Bull. Sci., publ. par l'Acad. des Sci., 1839, t. V, N 18, 19, Notes, col. 302—303 (см. также Библиографию трудов Гесса, 1839 г.)

[7] (к стр. 11). Сопоставление данных, полученных Г. И. Гессом при взаимодействии воды с растворами серной кислоты в этом опыте, с данными других его опытов, показывает. что величину 43,8 он принимал за величину теплового эквивалента, выраженную в калориях.

[8] (к стр. 12). Указание Гесса, что первый атом воды удерживается с бóльшей силой, чем второй, второй же атом с бóльшей, чем все последующие за ним, совершенно не следует из опубликованных ранее работ. По-видимому, это было изложено в предыдущих, неопубликованных работах, доложенных на Конференциях Академии.

[9] (к стр. 12). Якоби, Борис Семенович (1801—1874) — русский физик и химик, академик. Изобретатель гальванопластики, электродвигателя, пишущего телеграфа и гальванических мин.

[10] (к стр. 13). Эта работа представляет собой первую из серии «Термохимические исследования»; опубликована в Bull. Sci., publ. par l'Acad. des Sci., 1840,

t. VII, N 18, Mémoires, col. 257—272 под названием «Recherches thermochimiques».

[11] (к стр. 13). Крауфорд, Эдейр (1748—1795) — ирландец, врач в госпитале Св. Фомы и Лондоне, позже профессор химии в Вульвиче. В 1790 г. опубликовал статью о медицинских свойствах солянокислого барита, в которой впервые описал произведенное им открытие нового химического элемента — стронция. Исследовал выделение теплоты живыми организмами.

[12] (к стр. 13). Лавуазье, Антуан Лоран (1743—1794) — французский химик, с 25 лет академик, позже Президент Академии наук. Положил начало новой антифлогистической химии. Совместно с Лапласом впервые измерил теплоту сгорания угля, установил, что теплота горения равна теплоте разложения окисла. Глава обширной научной школы.

[13] (к стр. 13). Дальтон, Джон (1766—1844) — английский химик и физик, учитель математики. Ввел в химию атомную теорию, опирающуюся на установленные опытом факты. Опубликовал ее в 1808 г. в двухтомном сочинении «Новая система химической философии». Установил закон кратных отношений.

[14] (к стр. 13). Дэви, Гэмфри (1778—1829) — английский химик и физик. Получил металлические K и Na электролизом KOH и NaOH; электролитическим путем получил амальгамы Ca, Sr, Ba и Mg. Создал водородную теорию кислот; исследуя электрохимические явления, предложил электрохимическую теорию.

[15] (к стр 13). Рихтер, Иеремия Вениамин (1762—1807) — немецкий химик бергпробирер в Бреславле, химик в Берлине на фарфоровом заводе. Ввел в химию понятие об эквиваленте, предложил термин «стехиометрия». Тщательно исследовал процессы, которые с позиций термохимии позже изучались Гессом.

[16] (к стр. 14). Один грамм SO_3.

[17] (к стр. 15). В этой серии опытов Гесс нашел величину теплового эквивалента, равной 39,4 калории, вместо 43,8 калории. Это заставило его повторить опыты с применением более точной (по его мнению) методики.

[18] (к стр. 16). На рисунке буквой *a* обозначены стеклянные сосуды.

[19] (к стр. 17). Как видно из текста, Гесс подразумевал под термином «вся масса» водяное число системы. Это следует иметь в виду и во всех других подобных случаях.

[20] (к стр. 17). Гесс нигде не дает полной методики расчетов, вследствие чего во многих случаях остается неясным, каким путем получена та или иная конечная величина. Приведенный ниже пример дает представление о ходе вычислений.

Количество тепла, выделившееся в результате взаимодействия (например, $\dot{\text{Ḥ}}\ddot{S}$ с $\dot{\text{Ḥ}}$) дается формулой:

$$Q = Q_0 \Delta t,$$

где Q — водяное число (mc).

Отсюда количество тепла, приходящееся на 1 г кислоты, равно $\frac{Q_0 \Delta t}{M}$, где M — вес кислоты.

В нашем примере (§ 7): $Q = \frac{7978,6 \cdot 2,1}{266,4} = 63,009$ [ед. тепла], а в пересчете на 1 г SO_3 — 77,17 [ед. тепла].

[21] (к стр. 19). Рунге, Фредерик (1794—1867) — немецкий медик и химик. Известен многочисленными работами по химии каменноугольной смолы, а также исследованиями в области алкалоидов.

[22] (к стр. 19). При сравнении данных по теплотам растворения $\dot{\bar{S}}$ и ее гидратов в «избытке воды», полученных Гессом, с современными данными, мы установили большие расхождения, а именно, данные Гесса значительно меньше современных данных.

Очень близкими являются интегральные теплоты растворения SO_3. Теплота растворения SO_3 в «избытке воды», по Гессу — 40,40 ккал/моль, а, согласно современным данным, при растворении одного моля SO_3 в 5000 молей воды выделяется 40,25 ккал/моль. Остальные данные резко отличаются друг от друга. Резкие отклонения данных Гесса от современных вызываются, по нашему мнению, следующими причинами: 1) Гесс при определении содержания кислоты в растворах пользовался определением их удельных весов, а не количественными методами определения, что безусловно должно было вызвать большие погрешности измерения и 2) большими тепловыми потерями.

Кроме того, неясность выражения «избыток воды» затрудняет сравнивать данные Гесса с современными данными, так как величина разбавления кислоты сильно влияет на тепловой эффект.

[23] (к стр. 20). В «Poggendorf's Annalen» вместо 194,5, что дается в «Bulletin», приводится величина 104,5; это является явной опечаткой.

[24] (к стр. 20). В этом заявлении Гесса видна его полная уверенность, что он нашел величину теплового эквивалента.

[25] (к стр. 26). В «Bulletin» и в «Annalen» для гипса приводится формула одноводной сернокальциевой соли. Это, безусловно, опечатка, так как в «Основаниях чистой химии» и в дальнейших работах Гесс всюду приводит формулу $\dot{C}a\dot{\bar{S}}+\dot{H}^2$.

[26] (к стр. 30). Неясно, что понимает Гесс под «затвердеванием серной кислоты» в условиях опыта.

[27] (к стр. 30). «На одну часть серной кислоты» — нужно считать 1 грамм SO_3.

[28] (к стр. 32). В «Annalen» пропущена эта цифра.

[29] (к стр. 34). Работа под заглавием «Recherches thermochimiques» в Bull. Sci., publ. par l'Acad. des Sci., 1840 (1841), t. VIII, N 6, Mémoires, col. 81—96 (см. Библиографию трудов Гесса, 1841).

[30] (к стр. 35). В «Annalen» вместо 435,2 приводится величина 135,2. Опечатка.

[31] (к стр. 40). Работа по определению тепловых эффектов при взаимодействии гидрата окиси кальция и окиси кальция с соляной кислотой и водой представляет собой пример, характеризующий Гесса, как отличного экспериментатора, не упускающего из поля зрения ни одной, даже мелкой детали.

[32] (к стр. 42). В Бюллетене приводится цифра 27, а в Анналах 26.

[33] (к стр. 47). Интересно замечание Гесса, что «выделившееся тепло не является мерой химического сродства». В дальнейшем же, как видно из последующих работ, он этого взгляда не придерживается.

[34] (к стр. 49). Вопрос о строении солей во времена Гесса был чрезвычайно актуальным. Поэтому Гесс в своих работах несколько раз занимался этим вопросом. Гесс в 7-ом издании своих «Оснований» на стр. 571 так излагает состояние этого вопроса:

«Всякий, кто занимается химией, беспрестанно слышит и сам употребляет слова: кислота, основание, соль. Все эти слова вошли в употребление у химиков в весьма отдаленные времена, и первоначально с тем же значением, какое они имеют в общежитии. Но мало по малу понятия, выражаемые этими словами, так изменились, так удалились от первоначального значения, что явилась необходимость объяснить их теперешнее значение, тем более, что они беспрестанно употребляются в химической номенклатуре.

Лавуазье определял эти понятия следующим образом: *соль есть соединение кислоты с основанием; кислота есть соединение кислорода с другим элементом или сложным телом; основание есть соединение металла с кислородом*... Эти определения вполне соответствовали тогдашнему состоянию знаний». Затем Гесс указывает, что когда был определен состав HCl, «надобно было изменить определения Лавуазье, или отказать хлористым металлам в титуле соль и водородным кислотам в титуле кислота». Затем, он пишет, что Берцелиус, а за ним все остальные химики приняли, что 1) кислоты могут и не содержать кислорода и 2) соли могут быть двух типов: галоидные и амфидные. К амфидным солям, по Берцелиусу, относятся кислородные, сернистые, теллуристые и селенистые соли. Далее он указывает на наличие большой непоследовательности в такой классификации и на предложение Дэви рассматривать соли, как соединения металла с электроотрицательным радикалом.

Предложение Дэви он считает несостоятельным по следующим причинам: «1) теория заставляет принять существование множества гипотетических веществ, т. е. электроотрицательных радикалов; 2) некоторые соединения придется рассматривать как реально существующие, например, $3MgO + Al_2O_3$ как $Al_2O_3 + 3Mg$ и т. д.; 3) невозможность существования серной кислоты, приписывая ей формулу $H + SO_4''$ и т. д.

... «Итак, мы видим, что нет никакой возможности дать точное определение словам: кислота, основание, соль. Какое бы определение мы не сделали, мы всегда встретим трудности или в том, что оно обнимает не все случаи, или в том, что не имеет определенных границ и сливается с другими». Далее Гесс дает определения средней, основной и кислой солей.

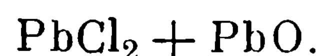
Средней солью Гесс называет ту соль, *пай которой содержит столько паев кислоты, сколько паев электроотрицательного элемента находится в основании.*



$$KO + SO_3;\ KO + NO_5;\ Fe_2O_3 + 3SO_3\,.$$

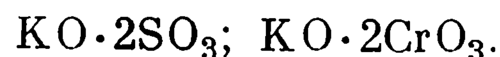
Галоидной средней солью Гесс называет ту соль, *которая содержит только металл и солерод, в какой бы пропорции ни было.*

Основными солями по Гессу называются те соли, в которых на один пай средней соли содержится один пай основания.



$$PbCl_2 + PbO.$$

В амфидных кислых солях на один пай основания приводится два пая кислоты.



$$KO \cdot 2SO_3;\ KO \cdot 2CrO_3.$$

Кроме того, Гесс указывает на существование двойных солей. Двойными солями он называет такие соли, которые «правильно окристаллизованы» и состоят из двух солей.

Спор между Гессом и Грэмом возник по поводу строения кислых и двойных солей серной кислоты. Грэм, доказавший строение фосфорных кислот и их солей, считал, вопреки установившимся взглядам, что кислородные кислоты могут быть не только одноосновными, но и многоосновными в зависимости от числа молекул воды, присоединившихся к ангидриду кислоты. Эту воду Грэм назвал основной водой и считал, что при взаимодействии с окислами металлов она эквивалентно замещается ими.

Кислая сернокалиевая соль, по Грэму, должна иметь формулу $\dot{H}\ddot{S}K\ddot{S}$. (Эта формула соответствует современным взглядам на состав кислой сернокалиевой соли, так как во времена Гесса и Грэма атомный вес калия принимали равным около 78,5.)

Томас Грэм (1805—1869) — английский химик, один из основоположников коллоидной химии, как отдельной отрасли знания, аналитик и физико-химик.

[35] (к стр. 49). Розе, Генрих (1795—1864) — немецкий химик, профессор Берлинского университета. Автор руководства по аналитической химии.

[36] (к стр. 50). По поводу термина «местосольная вода» Гэсс пишет в «Основаниях чистой химии» (издание 1849 г., стр. 273—274): «Грэгем [Грэм.— *Ред.*]

принимает, что последний пай воды играет в составе этой соли [речь идет о $MgSO_3 + 7H_2O$.— *Ред*] особую роль — он может быть замещен другою солью; он называет этот пай воды constitutional water; мы будем называть его «местосольным».

[37] (к стр. 51). Проведение расчета Гессом, а также конечные результаты расчета, по-видимому, содержат серьезные ошибки. По приведенному здесь тексту трудно судить об источнике этих ошибок.

[38] (к стр. 53). Гесс неоднократно подчеркивает в своих работах необходимость введения в стехиометрические химические уравнения термохимических данных.

[39] (к стр. 53). Берцелиус, Иенс Якоб (1779—1848) — знаменитый шведский химик и минералог. В области атомистической теории привел новые доказательства закона кратных отношений, опубликовал таблицу атомных весов. Способствовал развитию электрохимической теории. Автор ряда работ по химии платиновых металлов. Открыл Ce, Se и Th; впервые получил в свободном состоянии Si, Ti, Th и Zr. Ввел понятие аллотропии. Установил современные обозначения элементов. Внес ценный вклад в органическую химию, особенно в области органического анализа.

[40] (к стр. 54). Работа под заглавием «Recherches thermochimiques» была опубликована в Bull. Sci., publ. par l'Acad. des Sci., 1841 (1842), t. IX, N 2—3, Mémoires, col. 13—33 (см. также Библиографию трудов Гесса, 1841)

[41] (к стр. 55). Под сульфатом воды Гесс понимает моногидрат SO_3, обозначенный им $\dot{H}\ddot{S}$.

[42] (к стр. 58). Все вышеприведенные соображения и данные Гесс считал главным доказательством ошибочности водородной теории кислот.

[43] (к стр. 59). Фогель, Август (1817—1889) — профессор агрономической химии в Мюнхене. Работал в области физиологической и технической химии. Разрабатывал ряд важных аналитических методов исследования (определение HNO_3 в питьевой воде, нитритов в нитратах и т. д.)

[44] (к стр. 59). Даниэль, Джон (1790—1845) — английский физик, изобретатель гальванического элемента. Работал в области электрохимии. Был сторонником водородной теории кислот.

[45] (к стр. 61). Здесь имеет место «petitio principii», т. е. это является предположением, которое, в свою очередь, базируется на предположении, требующем доказательств.

[46] (к стр. 62). Дюма, Жан Батист (1800—1884) — французский химик. Разработал способ определения плотности паров, с целью установления атомных весов некоторых элементов. Совместно с Реньо предложил теорию типов. Провел обширные исследования в области органической химии.

[47] (к стр. 63). Работа Даниэля, о которой говорит Гесс, действительно была блестящей работой, так как явилась сильным аргументом в подтверждение пра-

вильности теории водородных кислот, высказанной Дэви и Дюлонгом. Дело в следующем: положение, высказанное Лавуазье и поддержанное вначале Берцелиусом, что в кислотах всегда должен содержаться кислород, под влиянием новых экспериментальных данных в 1825 г. было отброшено. К этому времени было основательно доказано, что хлор, фтор и иод не содержат кислорода и что в отсутствие воды не происходит взаимодействия между окислами металлов и ангидридами кислот (кислотами раньше называли то, что мы называем ангидридами кислот: SO_3, SO_2, N_2O_5 и т. д.).

Даниэль показал, что при электролизе водного раствора сернокалиевой соли на отрицательном электроде образуется в эквивалентных количествах водород и едкое кали, что, казалось, противоречит закону Фарадея. Особенно резко бросалось в глаза, что, если включить в такую систему еще и расплавленный хлористый свинец, то на отрицательном электроде, кроме водорода и едкого кали, будет еще выделяться металлический свинец. На это Гесс обратил особенное внимание. Даниэль объяснил это кажущееся противоречие введением понятий «первичные» и «вторичные» продукты. Гесс считал, что термохимические и энергетические данные находятся в прямом противоречии с результатами опытов Даниэля.

[48] (к стр. 63). Фарадей, Майкл (1791—1867) — великий английский физик. Завоевал всемирную известность своими работами в области электромагнетизма и магнетизма; создатель учения об электромагнитном поле. Им установлены также основные количественные законы электролиза; изучены формы электрических разрядов в разреженных газах и т. д.

[49] (к стр. 63). Напряжение разложения.

[50] (к стр. 69). Филлипс, Ричард (1778—1851). С 1822 г. член Королевского научного общества в Лондоне, с 1841 г. — член химического общества, затем президент его. Известен аналитическими работами. изучением химических эквивалентов некоторых веществ.

[51] (к стр. 69). Митчерлих, Эйльхар (1794—1863) — крупный немецкий химик, ученик Берцелиуса. Открыл явления изоморфизма и диморфизма. Синтезировал ряд минералов. Получил в чистом виде бензол и некоторые его производные. Высказал предположение о каталитическом действии H_2SO_4 в процессе этерификации.

[52] (к стр. 73). Приведенная Гессом формула представляет собой одну из попыток дать формулу химического соединения, в которой содержались бы термохимические данные.

[53] (к стр. 77). Это положение Гесса интересно тем, что он, стоя на неправильных позициях, вывел правильное заключение о существовании различных гидратов кислот.

[54] (к стр. 77). Мысли, высказанные Гессом, со всей ясностью, выражают, что Гесс, убежденный сторонник существования теплорода в атомарном состоя-

нии, понимая важное значение термохимии в изучении строения вещества, считает первую половину своих исследований законченной. Остается теперь вторая половина, а именно установить истинную величину теплового эквивалента (см. § 12).

[55] (к стр. 79). Определение теплоемкости воды в твердом состоянии было последней экспериментальной работой Гесса. Работа была доложена им Конференции почти за два месяца до смерти.

[56] (к стр. 80). Опубликована над названием «Recherches thermochimiques» в Bull. Sci., publ. par l'Acad. des Sci., 1842, t. X, N 11—12, Mémoires, col. 161—181 (см. также Библиографию трудов Гесса, 1842).

[57] (к стр. 82). Результаты новых опытов, при проведении которых были учтены все источники ошибок прошлых опытов, дали величины теплового эквивалента, резко отличающиеся от первой группы опытов. Если в § 12 Гесс говорил, что для «науки не важно принял ли я величину теплового эквивалента, равной 38,9 или 39», то в этих опытах он получил данные, отличающиеся друг от друга до шести калорий.

[58] (к стр. 83). Реньо, Анри Виктор (1810—1878) — французский физик и химик, член Парижской Академии наук. Провел много работ по определению тепловых констант газов, паров и жидкостей.

[59] (к стр. 87) Жакелен, Августин (1804—1861) — ассистент в химической лаборатории Центральной школы в Париже. Оставил значительное количество работ в области химии.

[60] (к стр. 91). Непонятным во всех термохимических работах является то, что Гесс, будучи отличнейшим химиком-аналитиком, определял содержание кислот в их водных растворах при помощи ареометра, а не при помощи метода количественного анализа.

[61] (к стр. 95). Гесс считал, что полученные им новые результаты опытов еще с большей очевидностью показывают несостоятельность водородной теории кислот, так как водород в моногидрате серной кислоты должен быть очень прочно связан с группой SO_4 (см. § 84).

[62] (к стр. 102). Эта часть исследования, так же как и исследование серной кислоты, является, как правильно отмечает В. Оствальд, классическим прообразом позднейших термохимических исследований.

[63] (к стр. 104). Джоуль, Джемс (1818—1889) — английский физик. Занимался исследованиями электромагнетизма, теплоты и строения материи.

[64] (к стр. 106). Гесс, в отличие от Джоуля, встал на более правильную точку зрения, считая, что все количество электрической энергии, выделяемое гальваническим элементом во внешнюю цепь, может быть превращено в теплоту и обратно.

[65] (к стр. 107). Под заглавием «Recherches thermochimiques. Réponse aux observations de M. Graham sur la constitution des sulfates» работа была напеча-

тана в Bull. phys. et math. de l'Acad. de St.-Pbg., 1843, t. I, N 10, 11, 12, Mémoires, col. 148—159 (см. Библиографию трудов Гесса, 1843).

[66] (к стр. 107). Эндрьюс, Томас (1813—1885) — английский физико-химик, профессор химии в Белфасте. Ему принадлежат исследования по вопросу о развитии тепла при химических процессах; об озоне и т. д.

[67] (к стр. 108). Теория замещения была разработана Дюма на основании исследованных им свойств трихлоруксусной кислоты. Он нашел, что, несмотря на замену атомов водорода атомами хлора, свойства кислоты оставались неизменными. Электрохимическая теория Берцелиуса, предполагавшая, что всякое сложное вещество состоит из двух видов разнородно электрически заряженных частиц, не могла объяснить процесса замещения водорода хлором. Эти и другие экспериментальные данные привели к крушению электрохимической теории Берцелиуса. Лоран и Жерар ввели вместо нее унитарную теорию, согласно которой каждое химическое соединение представляет собою нечто цельное, а не состоит из двух разнородных частей. Химический характер такого соединения зависит преимущественно от расположения и числа атомов и лишь в весьма незначительной степени от химического характера последних.

[68] (к стр 121). В «Annalen» этот параграф Гесс излагает так: «в конце я считаю нужным только указать, что второй закон Эндрьюса об образовании кислых солей неправилен, что, я думаю, мне удалось выше доказать».

[69] (к стр. 122). В журнале Erdm. Journ. Prak. Chem., XX, 1840, S. 123—128 опубликовано письмо Г. И. Гесса к Рихарду Маршанду (1813—1850) — немецкому химику, одному из издателей вышеуказанного журнала. Содержание этого письма целиком совпадает с содержанием приведенного письма к Араго.

[70] (к стр. 122). Опубликовано в Comptes Rendus, X, 1840, pp. 759—763 под заглавием «Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans la combinaison chimique, lettre à M. Arago». (См. также Библиографию трудов Гесса, 1840). Следует заметить, что Г. И. Гесс вел большую переписку с Араго, все время держа последнего в курсе своих исследований. Франсуа Доменик Араго (1786—1853), французский физик и астроном, академик, профессор Политехнической школы. Разрабатывал различные разделы физики, в том числе и по теории теплоты.

В письмах Гесса к Араго, опубликованных в настоящем издании, много положений общих с теми, которые даются в «Термохимических исследованиях»; однако язык писем более прост и понятен читателю. Наряду с этим, в письмах содержатся и некоторые другие интересные высказывания.

[71] (к стр. 122). Имеется в виду краткое письмо Г. И. Гесса к Араго, опубликованное в Comptes Rendus, VII, 1838, p. 871. В нем Гесс сообщает о своем разговоре с Дюлонгом в Париже в 1837 г., касающемся вопроса о количествах тепла, выделяемых при взаимодействии тел. Приводится несколько положений, с которыми согласились оба ученых, а именно:

1 Количества тепла, выделяемые одинаковыми веществами при различных температурах, почти одинаковы.

2 Равные объемы всех газов, взаимодействуя с кислородом, выделяют те же самые количества тепла.

3. Состав получаемых при этом соединений должен рассматриваться как R + O или R + 2O.

4. Количества тепла, выделяющиеся при образовании различных твердых веществ сильно различаются между собой.

[72] (к стр. 125). В «Annalen» вся вышеприведенная часть письма к Араго не помещена.

[73] (к стр. 129). Опубликовано в Comptes Rendus, XI, 1840, pp. 978—983 под заглавием «Lettre à M. Arago sur la thermoneutralité». (См. также Библиографию трудов Гесса, 1840).

[74] (к стр. 135). Опубликовано в Comptes Rendus, XIII, 1841, pp. 541—548 под заглавием «Recherches thermochimiques, lettre à M. Arago».

[75] (к стр. 135). Речь, по-видимому, идет об ошибке, допущенной Г. И. Гессом в его работе, посвященной количествам тепла, выделяющимся при образовании CO и CO_2. К сожалению, эту работу обнаружить не удалось.

[76] (к стр. 143). Эта статья под заглавием «Méthode pour la determination des quantités de chaleur dégagée, par voie humide» опубликована в Bull. phys.-math. de l'Acad. de St.-Pbg., 1845, t. IV, N 3, Mémoires, col. 34—38. (см. также Библиографию трудов Гесса, 1845).

[77] (к стр. 143). Краткое изложение этого метода дано в письме Гесса к Араго, выдержки из которого опубликованы в Comptes Rendus, XX, 1845, pp. 190—193 под заглавием «Extrait d'une lettre à M. Arago, sur la nouvelle méthode générale pour la determination chimiques».

[78] (к стр. 145). Рудберг, Фредерик (1800—1839) — шведский химик, член Стокгольмской Академии наук. Работал в области физики (дисперсия и преломление света), физико-химических исследований металлических сплавов.

[79] (к стр. 148). Абриа, Иеремия (1814—1892) — профессор физики в Бордо. Основные работы касаются вопросов электричества, магнетизма и оптики; также изучал выделение тепла при гидратации серной кислоты.

[80] (к стр. 149). Работа опубликована в Bull. phys-math. de l'Acad. de St.-Pbg., 1851, t. IX, pp. 81—85 под заглавием «Note sur la chaleur de fusion de la glace, et sur sa capacité pour la chaleur».

[81] (к стр. 149). Провостэ, Фредерик (1812—1863) — французский химик. Занимался изучением взаимодействия кислот; исследовал изоморфизм некоторых веществ.

[82] (к стр. 149). Дезэн, Эдуард (1812—1865). Профессор физики в Лицее Наполеона в Париже. Занимался изучением тепловых явлений.

[83] (к стр. 150). Персон, Чарльз (1801—1856) — французский физик.

СОДЕРЖАНИЕ

Заметка о применении горячего воздуха для питания доменных печей . . 7
Заметка о выделении тепла в кратных отношениях 11
Термохимические исследования 13
Термохимические исследования. Продолжение 34
Термохимические исследования. Продолжение 54
Термохимические исследования. Продолжение 80
Термохимические исследования. Продолжение. Возражения на замечания г-на Грэма о строении сульфатов 107
Письмо г-на Гесса к г-ну Араго: «Исследование по вопросу о количествах теплоты, выделяемой при образовании химических соединений» . 122
Письмо к г-ну Араго о термонейтральности 129
Письмо к г-ну Араго о новых термохимических исследованиях 135
Метод определения количеств выделяющегося тепла мокрым путем . . . 143
Заметка о теплоте плавления льда и о его теплоемкости 149

ПРИЛОЖЕНИЯ

От редактора 157
А. Ф. Капустинский. Герман Иванович Гесс и его роль в создании и развитии термохимии 160
Библиография трудов Г. И. Гесса 184
Примечания 191

Герман Иванович Гесс

Термохимические исследования

*

Утверждено к печати
Редакционной коллегией серии «Классики науки»
Академии наук СССР

*

Редактор издательства *Д. Н. Трифонов.*
Технический редактор *А. П. Гусева*
РИСО АН СССР № 6-103В. Сдано в набор 15—IX 1958 г. Подписано к печати 28/XI 1958 г. Формат $70\times92^1/_{16}$. печ. л. 12,75 + 1 вклейка. 14,91 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 9,5 Тираж 4000 экз. Изд. № 2253.
Тип. зак. № 792. Цена 8 руб. 60 коп.
Издательство Академии наук СССР.
Москва, Б-64, Подсосенский пер., 21.

1-я типография Издательства АН СССР.
Ленинград, В-34, 9 линия, дом 12

3 р. 60 к.